



**SULFUROS DE METALES DE TRANSICIÓN EN
PELÍCULA DELGADA PARA APLICACIONES
TERMOELÉCTRICAS Y FOTOVOLTAICAS:
FORMACIÓN Y DOPAJE**

Memoria presentada por:

PABLO DÍAZ CHAO

para optar al grado de doctor en Ciencias Físicas por la
Universidad Autónoma de Madrid



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

**SULFUROS DE METALES DE TRANSICIÓN EN
PELÍCULA DELGADA PARA APLICACIONES
TERMOELÉCTRICAS Y FOTOVOLTAICAS:
FORMACIÓN Y DOPAJE**

Memoria presentada por:

PABLO DÍAZ CHAO

para optar al grado de doctor en Ciencias Físicas por la
Universidad Autónoma de Madrid

Directora de Tesis:

Prof. Isabel Jiménez Ferrer

Madrid, Mayo de 2009

La inspiración existe, pero ha de encontrarte trabajando.

Pablo Picasso

Agradecimientos

Agradezco a la Comunidad de Madrid la financiación recibida a través de la concesión de la beca de Formación de Personal Investigador (no. 09/1199919.5/04) para la realización de esta Tesis Doctoral.

Asimismo, me gustaría reconocer la participación y el trato recibido por el personal del Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM), Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) y de los Servicios Generales de Apoyo a la Investigación Experimental (SEGAINVEX) de la Universidad Autónoma de Madrid.

Índice

Capítulo 1

Introducción: motivación y objetivo	1
1. Motivación: El problema energético	1
<i>1.1 Alternativa fotovoltaica y termoelectrica</i>	2
2. Objetivo: Pirita (FeS_2) y sulfuro de Pd (PdS) como materiales para la generación de energía	8
2.1 Pirita	9
<i>La pirita como material fotovoltaico</i>	9
<i>La pirita como material termoelectrico</i>	10
2.2 Sulfuro de Pd (PdS)	10
<i>El sulfuro de Pd como material fotovoltaico</i>	11
<i>El sulfuro de Pd como material termoelectrico</i>	11
Referencias	12

Capítulo 2

Procedimiento y Técnicas Experimentales	17
1. Procedimiento experimental: depósito y sulfuración de las películas metálicas	17
1.1 Depósito de las películas metálicas precursoras	17
<i>Montaje experimental</i>	17
<i>Procedimiento experimental</i>	18
1.2 Sulfuración de las películas metálicas	19
<i>Montaje experimental: sistema de sulfuración</i>	20
<i>Procedimiento experimental</i>	23
<i>Sistema de sulfuración auxiliar</i>	25
2. Caracterización: Técnicas Utilizadas	28

2.1 Estructura	28
<i>Difracción de rayos X (DRX)</i>	28
2.2 Morfología	31
<i>Perfilometría (medida de espesores, rugosidad)</i>	31
<i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	31
2.3 Composición	32
<i>Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)</i>	32
<i>Técnicas de haces de iones (RBS, ERDA)</i>	33
2.4 Propiedades de transporte	39
<i>Medida de la Resistividad</i>	39
<i>Medida del Coeficiente Seebeck</i>	40
2.5 Propiedades ópticas	42
<i>Absorción óptica</i>	42
Referencias	42

Capítulo 3

Pirita: Formación y Dopaje	47
1. Introducción: Propiedades Generales de la Pirita	47
1.1 Estructura	47
1.2 Propiedades de transporte	48
Referencias	50

Capítulo 4

Pirita: Resultados Experimentales	55
1. Estudio previo	55
2. Proceso de sulfuración	57
2.1 Proceso de sulfuración de bicapas de Fe sobre Co	57
2.2 Proceso de sulfuración de películas de Fe	61
3. Caracterización	62
3.1 Estructura	62
<i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	62

3.2 Morfología	67
<i>Perfilometría (medida de espesores, rugosidad)</i>	67
3.3 Composición	68
<i>Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)</i>	68
<i>Técnicas de haces de iones (RBS, ERDA)</i>	69
3.4 Propiedades de transporte	75
<i>Resistividad y Coeficiente Seebeck</i>	75
Referencias	76

Capítulo 5

Pirita: Discusión	77
1. Primera Parte: Calentamiento en vacío	77
2. Segunda Parte: Proceso de sulfuración	79
2.1 <i>Primera etapa</i>	79
2.2 <i>Segunda etapa</i>	83
2.3 <i>Tercera etapa</i>	87
2.4 <i>Cuarta etapa</i>	93
2.5 <i>Enfriamiento de la muestra</i>	96
2.6 <i>Propiedades a temperatura ambiente</i>	102
2.7 <i>Influencia de la temperatura</i>	106
3. Conclusiones	112
Referencias	113

Capítulo 6

Sulfuro de Paladio: Formación	119
1. Introducción: Propiedades Generales del Sulfuro de Paladio	119
1.1 <i>Estructura</i>	119
1.2 <i>Propiedades de transporte</i>	120
Referencias	121

Capítulo 7

Sulfuro de Paladio: Resultados experimentales

.....	123
1. Descripción del proceso de sulfuración.....	123
2. Caracterización	126
2.1 Estructura	126
Difracción de rayos X (DRX).....	126
2.2 Morfología	129
Perfilometría (medida de espesores, rugosidad)	129
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	130
2.3 Composición.....	131
Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)	131
Técnicas de haces de iones (RBS, ERDA).....	132
2.4 Propiedades de transporte	138
Coeficiente Seebeck y Resistividad	138
2.5 Propiedades óptica	139
Absorción óptica	139
Referencias.....	142

Capítulo 8

Sulfuro de Paladio: Discusión..... 143

1. Proceso de Formación	143
1.1 Estudio Termodinámico	143
1.2 Consideraciones Cinéticas.....	152
2. Propiedades de las películas	155
2.1 Películas de Pd.....	155
2.2 Películas de Pd ₁₆ S ₇	161
2.3 Películas de PdS.....	163
3. Conclusiones	172
Referencias.....	173

Capítulo 9

Conclusiones	177
1. Conclusiones generales	177
2. Pirita dopada con Co	177
3. Sulfuro de Pd	179

Índice

Capítulo 1

Introducción: motivación y objetivo

1. Motivación: El problema energético

Aunque el desarrollo tecnológico tiene sus orígenes en la primera revolución industrial (s. XVIII), es en la segunda mitad del siglo XX, con el inicio de la tercera revolución industrial, cuando se produce un aumento significativo de la demanda energética mundial. En los últimos 25 años, esta demanda ha crecido más de un 60% hasta alcanzar una potencia consumida de ~ 16 TW en el año 2006 [1], una demanda que, en principio, estaba previsto que creciese otro 50% en los siguientes 25 años (2006-2030) [2], aunque dada la situación socio-económica actual esta previsión se ha rebajado al 12% en el período 2007-2030 [3]. Actualmente, el modelo energético establecido se apoya fundamentalmente en el consumo de combustibles fósiles: carbón, petróleo y gas natural, que han supuesto, en el mismo año 2006, un 86% de la energía total consumida, correspondiendo tan sólo un 1% a energías renovables (que no incluyen la energía hidroeléctrica a gran escala (potencias > 10 MW)) [4].

En el caso de la Unión Europea (UE), la potencia consumida en el año 2006 fue de ~ 2.4 TW, previendo un crecimiento entre el 5% y el 9% en el período 2007-2020, en función del precio del petróleo [5]. Al igual que sucede en el panorama mundial, el consumo de energía en la Unión Europea se fundamenta en los combustibles fósiles, cuyo consumo abarcó el 79% de la energía total consumida. El consumo de las energías renovables es algo superior a la situación global, con un 3% (excluyendo la energía generada por plantas hidroeléctricas), de las cuales la energía fotovoltaica suministró 284 MW de potencia ($\sim 1.5\%$ de la potencia generada por las fuentes renovables) [5, 6].

La situación energética en España presenta un panorama similar al de la UE, con un consumo de ~ 0.19 TW en el año 2006, repartiéndose de forma muy desigual entre las

distintas fuentes de energía en favor de los combustibles fósiles (~86% en el año 2006) siendo el consumo de energías renovables del 3.6% [7]. En el caso de España, la potencia media de origen solar fotovoltaica consumida en el año 2006 apenas llegó a los 15 MW, que supone una contribución menor del 0.1% de la potencia total consumida en España, y un 0.6% de la energía de origen fotovoltaico generada en Europa.

No obstante, aunque la energía de origen fotovoltaico suministrada suponga una pequeña parte de la energía total, la aplicación de ésta y otras fuentes de energía renovables está en aumento, existiendo un compromiso de la Unión Europea de aumentar la participación de energías renovables en el consumo final hasta un 20% en el año 2020. Por otro lado, cabe destacar que el escenario presentado por los datos de potencia consumida no siempre se corresponde con la situación de potencia instalada. En el caso de España, por ejemplo, los datos mencionados indican un consumo de 15 MW de origen solar fotovoltaica en el año 2006, mientras que ese mismo año la potencia fotovoltaica instalada era de 175 MWp [7].

En definitiva, el escenario energético mundial presenta una demanda energética en aumento con un uso generalizado de los combustibles fósiles. En las últimas décadas se han puesto de manifiesto diversos problemas asociados a la excesiva dependencia de los combustibles fósiles que provoca un fuerte impacto en la situación socio-económica mundial. Por un lado, la escasez a medio plazo de los recursos naturales que dan origen a estos combustibles ha provocado un aumento del precio del crudo, lo que, unido a la dependencia existente de los países productores de las materias primas, ha provocado la consiguiente desestabilización de la economía y su inevitable impacto social. Por otro lado, se ha observado un importante impacto medioambiental de las emisiones de los gases residuales producidos como consecuencia de la utilización de estos recursos, que está desembocando en un cambio climático a nivel global. Con este preocupante marco de fondo, ha surgido la necesidad de buscar fuentes alternativas de energía que sustituyan el uso de combustibles fósiles, y establecer así un modelo energético sostenible que sea respetuoso con el medioambiente.

1.1 Alternativa fotovoltaica y termoeléctrica

A lo largo de los últimos años se han propuesto numerosas opciones que pueden contribuir a reducir la dependencia de los combustibles fósiles. Este abanico de

posibilidades abarca la utilización de múltiples fuentes de energía: energía maremotriz, del oleaje y oceanotérmica (del mar), energía eólica (del aire), energía hidroeléctrica (de los ríos), energía geotérmica (de la tierra), energía solar fotovoltaica y solar térmica (del sol), además de la biomasa (por combustión de materia orgánica o generación de biocombustibles). Existe también la posibilidad de usar energía nuclear, aunque la producción de residuos radioactivos y su tratamiento posterior cuestiona seriamente la viabilidad a largo plazo de la generalización de este tipo de generación de energía [8].

La utilización de estos sistemas así como su desarrollo, sin embargo, están sujetos a fuertes restricciones, como es la geografía de la costa en el caso de la energía maremotriz, la inevitable presencia de un salto de agua para la energía hidroeléctrica, o la existencia de unas condiciones aceptables de irradiancia para el uso de energía fotovoltaica. Además, la variabilidad en la generación de estas energías supone un obstáculo importante para su implantación en el mercado. Asimismo, para algunas aplicaciones concretas como es el caso del transporte se plantea la necesidad de combustibles alternativos. Por otra parte, surge la necesidad del transporte eficiente de la energía producida hasta los lugares de consumo, o su acumulación en períodos de baja demanda. Para hacer frente a estos problemas, se ha propuesto el uso del hidrógeno como vector energético, es decir, como medio para la acumulación y transporte de la energía generada, surgiendo así la posibilidad de establecer sistemas sostenibles como, por ejemplo, solar-hidrógeno o eólica-hidrógeno. Estas consideraciones, además, introducen la conveniencia de que la construcción de un sistema energético eficiente y sostenible se adecue a las condiciones particulares de cada región, acercando la generación de energía a los lugares de consumo y diversificando las fuentes de energía [9].

En principio, la amplia accesibilidad que presenta el sol como fuente de energía, le confiere un gran potencial frente a la mayoría de las fuentes de energía renovables. De hecho, gran parte del esfuerzo invertido en el desarrollo de dispositivos de conversión de energía, presta especial atención a las diferentes posibilidades de aprovechamiento eficiente de la energía solar. Para ello cubrir todo el espectro solar, es particularmente interesante la posibilidad que ofrece la combinación de las energías fotovoltaica y termoeléctrica, dedicándose la primera a la generación de energía eléctrica a partir de la zona visible del espectro solar, mientras que la segunda aprovecha diferencias de calor producidas por la irradiancia de la zona infrarroja [10]. La figura 1.1 ilustra cualitativamente la fracción del espectro solar que se puede aprovechar con estas

tecnologías. La energía termoeléctrica, además, ofrece la posibilidad de aprovechar otras fuentes de calor (por inducción o convección), como, por ejemplo, el calor residual desprendido en muchas instalaciones industriales.

	Wavelenth	Spectrum	%
Photovoltaic	~200–800nm	UV & visible light	58
Thermoelectric	~800–3000nm	IR	42

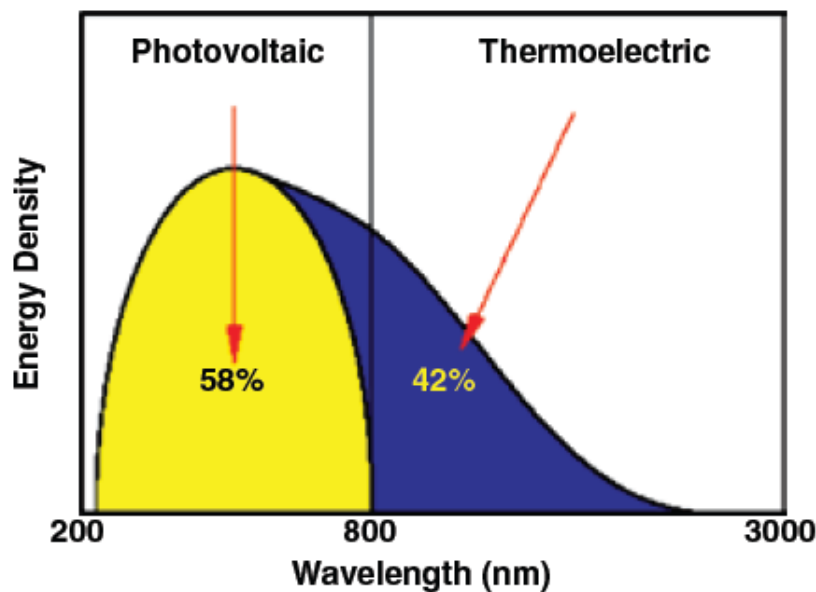


Figura 1.1.- Distribución del aprovechamiento solar según la tecnología utilizada [10].

Actualmente, en el campo de la energía solar fotovoltaica, las máximas eficiencias alcanzadas se sitúan en torno al 40% [11], aunque este tipo de dispositivos aún no tienen presencia comercial. Por el contrario, la tecnología que domina el panorama actual ocupando el 94% del mercado, es la basada en Si cristalino (tanto poli- como mono-cristalino), que pertenecen a la llamada tecnología de primera generación. Estas células de la primera generación son dispositivos de unión simple, diodos, que tienen limitada su eficiencia teórica al 30% por consideraciones termodinámicas. Los dispositivos pertenecientes a la segunda generación son aquellos que han demostrado eficiencias prácticas con costes potenciales de producción (por unidad de potencia) inferiores a los obtenidos con los dispositivos basados en Si cristalino (e.g., células basadas en película delgada). Los dispositivos de segunda generación, sin embargo, no

están aún disponibles en el mercado. Los dispositivos de tercera generación son aquellos dispositivos que están compuestos por elementos abundantes, no tóxicos y de materiales duraderos, aunque este concepto se ha generalizado a cualquier dispositivo con alta eficiencia, independientemente de que sea lámina delgada, o sus elementos sean poco abundantes y tóxicos [11]. Son estos dispositivos los que presentan las mejores eficiencias ($\sim 40\%$), aunque su límite teórico está por encima del 60% . La figura 1.2 muestra la evolución temporal de la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos para las diferentes tecnologías [12].

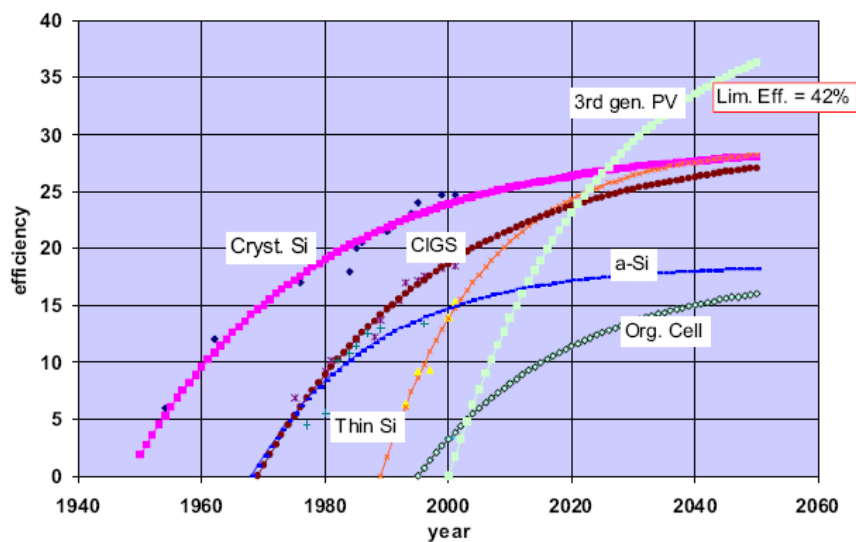


Figura 1.2.- Evolución temporal y estimación a futuro de la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos basados en las diferentes tecnologías [12].

La energía termoeléctrica, a diferencia de la energía solar fotovoltaica, es un campo de investigación aún poco explorado. En principio, los dispositivos termoeléctricos funcionan si existe una diferencia de temperaturas a través del material, lo que implica que su rendimiento, a diferencia de los dispositivos fotovoltaicos, va a estar limitado por la eficiencia de Carnot. El potencial de un material termoeléctrico viene dado por su figura de mérito, ZT , que depende del coeficiente Seebeck (S), las conductividades eléctrica (σ) y térmica (κ) del material y la temperatura (T) de medida a través de la fórmula [10, 13]:

Ec. 1. 1

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{\kappa}$$

Actualmente, los materiales termoeléctricos convencionales tienen figuras de mérito en torno a $ZT \sim 1$, lo que equivale a eficiencias de conversión del orden de $\eta_{TE} \sim 7\%$ - 8% dependiendo del material y de las temperaturas caliente y fría (Figura 1.3). La eficiencia de conversión termoeléctrica viene dada por la fórmula descrita en la Ec. 1.2 [10].

Ec. 1.2

$$\eta_{TE} = \eta_C \left(\frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_F}{T_C}} \right)$$

donde η_C es la eficiencia de conversión de Carnot y T_F y T_C las temperaturas fría y caliente, respectivamente. Cabe destacar que para que un dispositivo muestre un valor de ZT determinado, es necesario que existan dos materiales de distinto tipo de conductividad (tipo p y tipo n) con dicho valor de ZT . Así, por ejemplo, en un dispositivo de SiGe, el valor de ZT vendrá limitado por el SiGe tipo p, por tener un valor de ZT inferior (Figura 1.3).

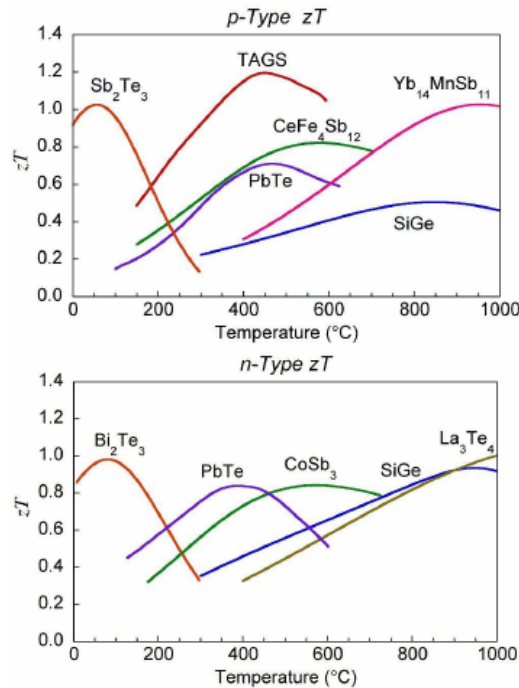


Figura 1.3.- Figura de mérito de algunos materiales termoeléctricos convencionales de conductividad tipo p (arriba) y tipo n (abajo) en función de la temperatura de trabajo [14].

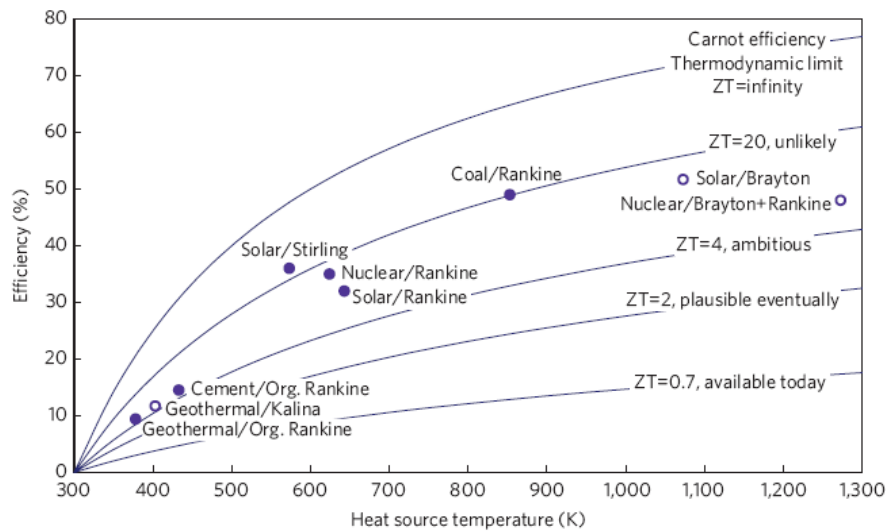


Figura 1.4.- Estimación de la eficiencia de dispositivos termoelectricos en función del valor de ZT y de la temperatura del foco caliente, en comparación con la eficiencia práctica de diferentes máquinas térmicas [15].

La figura 1.4 muestra las posibles eficiencias que se podrían obtener en dispositivos termoelectricos con diferentes valores de ZT , en función de la temperatura del foco caliente y manteniendo el foco frío a 300K [15].

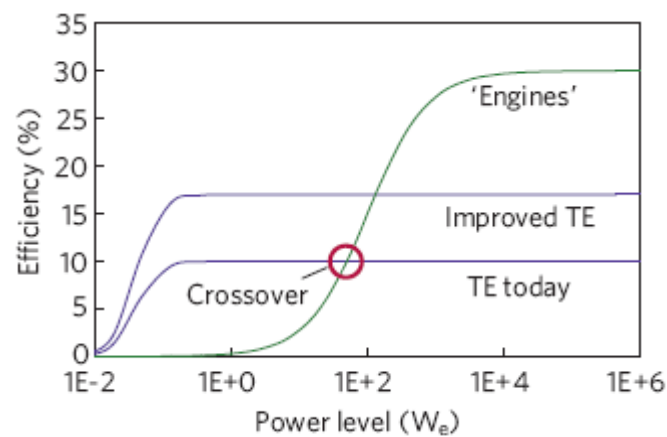


Figura 1.5.- Variación cualitativa de la eficiencia de dispositivos termoelectricos frente a la de los motores mecánicos [15].

Cabe destacar que cada tecnología cuenta con sus propias restricciones, de forma que, tanto el tamaño de la aplicación como la potencia requerida, pueden favorecer la aplicación de tecnología termoelectrica. En este sentido, la figura 1.5 ilustra de forma

cualitativa cómo los motores mecánicos sufren un descenso en su eficiencia en niveles bajos de potencia, un rango en el que la tecnología de base termoeléctrica mantiene un nivel estable de eficiencia desde potencias muy inferiores. Esto significa que, para aplicaciones en el rango de los milivatios, sería energéticamente más conveniente el uso de dispositivos termoeléctricos.

Ahora bien, si las energías renovables quieren aspirar a sustituir a los combustibles fósiles, la capacidad de generación de potencia debe entrar en el rango de los TW. De forma que no sólo hay que considerar el rendimiento que se pueda alcanzar, sino también los costes de producción que se vayan a conseguir, para lo que hay que tener en cuenta factores como la abundancia de los elementos y la facilidad para la preparación de grandes superficies de dicho material. En este sentido, A. Feltrin et al. [16] analizan las posibilidades de aumentar la producción de energía con los materiales fotovoltaicos más investigados actualmente, en función de las reservas conocidas de los elementos involucrados en la fabricación de los dispositivos. Este estudio destaca la gran proyección que tiene la tecnología basada en Si amorfo que, teniendo en cuenta los actuales rendimientos ($<15\%$), se estima un límite de producción de energía de ~ 0.1 TWa (Terawatio año), debido principalmente a la escasez de In (utilizado en el contacto frontal en forma de ITO) y de Ag (utilizado en contacto posterior), que se presentan como el cuello de botella de la producción masiva de módulos basados en Si. Sin embargo, si se sustituye el uso de ITO, se puede pasar de ~ 0.1 TWa a alcanzar >10 TWa. Del mismo modo, los dispositivos de Si cristalino y las células multiunión de materiales III-V, podrían alcanzar una capacidad de generación de energía de ~ 2.5 TWa y ~ 5 TWa, respectivamente. En conclusión, de este estudio se desprende la necesidad de atender, no sólo a la eficiencia de un material, sino también a sus costes de producción. Una conclusión que, además, se debe extrapolar al campo de la energía termoeléctrica. En ambas tecnologías, por tanto, urge la necesidad de investigar nuevos materiales de elementos abundantes en la naturaleza y de fácil preparación.

2. Objetivo: Pirita (FeS_2) y sulfuro de Pd (PdS) como materiales para la generación de energía

En esta tesis doctoral se propone el estudio del proceso de formación y dopaje de dos materiales de base sulfuro: sulfuro de Pd (PdS) y pirita (FeS_2), para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos y termoeléctricos.

2.1 Pirita

La pirita es un mineral abundante en la naturaleza cuyos elementos constituyentes, S y Fe, son también abundantes y no tóxicos [17]. Este hecho unido a sus buenas propiedades de transporte, en particular para aplicaciones fotovoltaicas, ha llevado a que sea un material ampliamente estudiado en las últimas décadas [18, 19]. Fruto de estos estudios hay que destacar tanto sus propiedades para la generación de energía como los inconvenientes que obstaculizan el desarrollo de dispositivos comerciales.

La pirita como material fotovoltaico

El atractivo de la pirita como material fotovoltaico viene motivado por una elevada absorción óptica ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) para longitudes de onda menores de 700 nm, una energía de la banda prohibida de 1eV [20] y una elevada eficiencia cuántica para la generación de fotocorrientes de hasta el 90%, lo que la convierte en ideal para su aplicación en dispositivos de lámina delgada, con la consiguiente disminución de los costes de producción [18].

En relación a las propiedades de la pirita como material fotovoltaico, existen diversos trabajos que lo tratan desde distintas perspectivas. Por un lado, se ha estudiado la fotoconductividad del material en volumen, tanto de cristales naturales [21, 22] como de cristales sintéticos [23 - 25]. Por otro lado, se ha investigado la fotoactividad del material en distintos tipos de uniones: uniones Schottky [26], uniones p-n [27] y uniones líquidas utilizando en material tanto en volumen (cristales naturales [26, 28, 29] ó sintéticos [30 - 35]) como en película delgada [36 - 42].

P.P. Altermatt et al. [43] realizaron una simulación teórica considerando estas características, así como las propiedades eléctricas de la pirita estudiadas por ellos mismos, en la que determinaron una eficiencia máxima del 15% - 20% para células solares de pirita basada en láminas muy finas. Sin embargo, las eficiencias obtenidas en prototipos experimentales dieron como resultado un rendimiento inferior al 3% [44]. Este bajo rendimiento viene determinado por tres factores: primeramente, la rápida recombinación de los portadores, que afecta a su vida media, de forma que antes de que el portador generado pueda alcanzar el electrodo se recombina en la red, reduciendo así la eficiencia de conversión fotovoltaica. En segundo lugar, la densidad de defectos que presenta la pirita es difícil de controlar, lo que puede provocar la aparición de bandas de niveles de defectos en la banda prohibida que disminuyen la

eficiencia aumentando la corriente de oscuridad. Por último, la dificultad de control sobre el nivel de dopante introducido, porque aunque la pirita se puede presentar en la naturaleza con conductividad tanto n como p, la pirita sintética en forma de lámina delgada siempre presenta carácter p, de forma que es necesario el uso de dopantes para obtener una conducción por electrones. De esta forma, la falta de control del dopaje introduce una falta de control sobre las propiedades eléctricas. Para intentar solventar estas dificultades, es necesario un mayor conocimiento, no solo del mecanismo de formación, que ya estudió A. Pascual en profundidad, sino del mecanismo de dopado de la pirita durante su proceso de formación, de forma que se pueda mejorar el control del nivel de dopante y la calidad del material.

La pirita como material termoelectrico

El papel de la pirita como material termoelectrico no es, en principio tan atractivo como el que juega como material fotovoltaico. De hecho su figura de mérito en película delgada presenta valores $10^{-4} < ZT < 10^{-3}$ [45] frente al $ZT \sim 1$ que muestran algunos materiales potencialmente útiles en dispositivos termoelectricos. No obstante, el valor tanto de su coeficiente Seebeck como de su conductividad eléctrica, pueden ser variados con la incorporación de dopantes en su red, llegando a tener valores del coeficiente Seebeck de varios cientos de microvoltios [46], así como una reducida conductividad eléctrica. De esta forma, resultados del dopaje de películas delgadas de pirita con elementos como el Ti [47] o el Co [48] han mostrado una mejora de sus propiedades termoelectricas, que lo convierten en un material con posibles aplicaciones en este campo.

2.2 Sulfuro de Pd (PdS)

Los sulfuros de Pd, en general, y el monosulfuro de Pd (PdS) en particular, son materiales apenas estudiados. El PdS es un semiconductor que posee buenas propiedades de transporte y una energía de la banda prohibida en torno a 2 eV [49] que lo presentan como un potencial material para aplicaciones fotovoltaicas. A su vez, su alto coeficiente termoelectrico le avala como posible material para aplicaciones termoelectricas.

El sulfuro de Pd como material fotovoltaico

El PdS presenta un coeficiente de absorción óptico del orden de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para longitudes de onda menores de $\sim 620 \text{ nm}$ [50], lo que hace posible su aplicación en forma de lámina delgada. Esta elevada absorción reduce la cantidad de material a utilizar, compensando así la presencia de Pd (elemento poco abundante) en el compuesto. Las medidas de absorción óptica llevadas a cabo en este material muestran una banda prohibida de anchura 1.68 eV y de transición directa, aunque también se observa una segunda absorción más débil a una energía de 1.45 eV , también de transición directa [51]. Estas propiedades del sulfuro de Pd lo presentan como un buen candidato para aplicaciones fotovoltaicas en lámina delgada.

El sulfuro de Pd como material termoelectrico

Por otra parte, el PdS presenta un elevado coeficiente Seebeck, alcanzando valores del orden de $\sim -250 \mu\text{V/K}$, además de una baja conductividad eléctrica, $\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, lo que hace del PdS un excelente candidato para aplicaciones termoelectricas [45].

La comparación con otros materiales termoelectricos, sin embargo, no puede hacerse a través de la figura de mérito, ZT , dado que, hasta donde nosotros sabemos, todavía no se ha medido su conductividad térmica en volumen, y mucho menos en lámina delgada. No obstante, se puede definir el Factor de Potencia termoelectrico, que es función del coeficiente Seebeck (S) y la conductividad eléctrica (σ), que en buena aproximación permite identificar el potencial de un material para aplicaciones termoelectricas.

Ec. 1.3
$$\text{Factor de Potencia} = S^2 \cdot \sigma$$

El Factor de Potencia termoelectrico de láminas delgadas de PdS muestra un valor de $1 \cdot 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$, del mismo orden de magnitud que el de películas delgadas de Bi_2Te_3 (Factor de Potencia = $3 \cdot 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$ [52]), material conocido y usado en aplicaciones termoelectricas.

En conclusión, en esta tesis se proponen el FeS_2 (pirita) y el PdS como materiales con potenciales aplicaciones para la generación de energía de origen solar fotovoltaica y termoelectrica. Como se ha mostrado, ambos poseen propiedades adecuadas para ello, aunque aún quedan dificultades que superar. Dado que un buen conocimiento del proceso de formación supone una herramienta fundamental para la mejora y

optimización de cualquier material, en ambos casos *se propone el estudio in situ de sus propiedades de transporte durante el proceso de formación*, como medio para la investigación del mecanismo de formación y dopaje de los sulfuros propuestos. En concreto se estudiará el proceso de formación de PdS en lámina delgada y el proceso de dopaje con Co de películas delgadas de FeS₂.

Referencias

- 1.- Energy Information Administration, *Internacional Energy Annual 2006, Tabla E.1 "World Primary Energy Consumption (Btu), 1980 – 2006"*; (Actualizado a 19 de Diciembre de 2008). <http://www.eia.doe.gov/iea/webctu.html>
- 2.- Energy Information Administration, *Annual Energy Outlook 2008*; (Actualizado a Junio de 2008). <http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/index.html>
- 3.- Energy Information Administration, *Annual Energy Outlook 2009*; (Actualizado a Marzo de 2009). <http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/index.html>
- 4.- Energy Information Administration, *internacional Energy Annual 2006, Tabla 1.8 "World Consumption of Primary Energy by Energy Type and Selected Country Groups (Quadrillion Btu), 1980 – 2006"*; (Actualizado a 31 de Diciembre de 2008). <http://www.eia.doe.gov/iea/webctu.html>
- 5.- Commission of the European Communities, *Second Strategic Energy Review*; http://ec.europa.eu/energy/strategies/2008/2008_11_ser2_en.htm (Actualizado a 13 de Noviembre de 2008)
- 6.- European Comisión, Directorate-General for Energy and Transport (DG TREN), *Extended Time Series: Electricity Generation from Renewables*; http://ec.europa.eu/energy/publications/statistics/statistics_en.htm (Fuente: EUROSTAT, actualizado a Diciembre de 2008)
- 7.- Foro Nuclear, *Energía 2008*; www.foronuclear.org
- 8.- F.N. von Hippel. *Investigación y Ciencia*. **382** (2008) 78-83.
- 9.- "The Global Energy Revolution 2008". <http://www.energyblueprint.info/>
- 10.- T.M. Tritt, H. Böttner, L. Chen. *MRS Bulletin*. **33** (2008) 366-368.

- 11.- D. Gingley, M.A. Green, R. Collins. *MRS Bulletin*. **33** (2008) 355-364.
- 12.- A. Goetzberger. *Proceedings of World Climate & Energy Event – Rio 02*. www.rio02.com/proceedings/pdf/051_Goetzberger.pdf
- 13.- A.F. Ioffe. “Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling”. Ed. Infosearch Ltd., London 1957.
- 14.- C.B.Vining. “*The Limited Role of Thermoelectrics on the Climate Crisis*”, Solutions Summit (Nanotechnology and New Materials). New York, 2008.
- 15.- C.B. Vining. *Nature Materials*. **8, 2** (2009) 83-85.
- 16.- A. Feltrin, A. Freundlich. *Renewable Energy*. **33** (2008) 180-185.
- 17.- R.T. Shuey. “Semiconductor Ore Minerals”. Ed. Elsevier, Amsterdam 1975. Pp. 304-308.
- 18.- A. Ennaoui, S. Fiechter, Ch. Pettenkofer, N. Alonso-Vante, K. Büker, M. Bronold, Ch. Höpfner, H. Tributsch. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **29** (1993) 289-370.
- 19.- R. Murphy, D.R. Strongen. *Surface Science Reports*. **64** (2009) 1-45.
- 20.- I.J. Ferrer, D.M. Nevskaya, C. de las Heras, C. Sánchez. *Solid State Communications*. **74** (1990) 913-916.
- 21.- T. Fukui, T. Miyadai, S. Miyahara. *Journal of the Physical Society of Japan*. **31** (1971) 1277-1277.
- 22.- H. Horita, T. Suzuki. *Japanese Journal of Applied Physics*. **19** (1980) 391-392.
- 23.- G. Willeke, O. Blenk, Ch. Klok, E. Bucher. *Journal of Alloys and Compounds*. **178** (1992) 181-191.
- 24.- S.H. Chen, M.Y. Tsay, Y.S. Huang, J.T. Yu. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **6** (1994) 9211-9218.
- 25.- M.Y. Tsay, Y.S. Huang. *Journal of Applied Physics*. **74, 4** (1993) 2786-2789.
- 26.- K. Büker, N. Alonso-Vante, H. Tributsch. *Journal of Applied Physics*. **72, 12** (1992) 5721-5728.

- 27.- A.Ennaoui, C. Höpfner, K. Ellmer, S. Fiechter, H. Tributsch. 11th European Photovoltaic Solar Energy Conference & Exhibition. Montreaux, Suiza. Octubre 1992.
- 28.- N.S. Schaaf, J.K. Dohrmann, W. Seelinger, H. Tributsch. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. **196** (1996) 93-107.
- 29.- W. Jaegermann, H. Tributsch. *Journal of Applied Electrochemistry*. **13** (1983) 743-750.
- 30.- N. Alonso-Vante, H. Tributsch. *Croatia Chemica Acta*. **63** (1990) 417-432.
- 31.- N. Alonso-Vante, G. Chatzitheodorou, S. Fiechter, N. Mgoduka, I. Poulios, H. Tributsch. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **18** (1988) 9-21.
- 32.- K. Büker, N. Alonso-Vante, H. Tributsch. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*. **100** (1996) 1808-1813.
- 33.- A. Ennaoui, H. Tributsch. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **204** (1986) 185-195.
- 34.- X.P. Li, N. Alonso-Vante, H. Tributsch. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **242** (1988) 255-264.
- 35.- A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Goslowsky, H. Tributsch. *Journal of The Electrochemical Society*. **132** (1985) 1579-1582.
- 36.- G. Smestad, A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, W.K. Hofmann, M. Birkholz. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **20** (1990) 149-165.
- 37.- V. Antonucci, A.S. Aricó, N. Giordano, P.L. Antonucci, U. Russo, D.L. Cocke, F. Crea. *Solar Cells*. **31** (1991) 119-141.
- 38.- A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, M. Giersig, R. Vogel, H. Weller. *Journal of The Electrochemical Society*. **139** (1992) 2514-2518.
- 39.- A. Ennaoui, G. Schlichthörl, S. Fiechter, H. Tributsch. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **25** (1992) 169-178.
- 40.- A.K. Raturi, S. Waita, B. Aduda, T. Nyangonda. *Renewable Energy*. **20** (2000) 37-43.
- 41.- K. Ellmer, H. Tributsch. Proceedings of the 12th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion (QUANTSOL), 2000.
- 42.- S. Nakamura, A. Yamamoto. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **65** (2001) 79-85.

- 43.- P.P. Altermatt, T. Kieseewetter, K. Ellmer, H. Tributsch. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **71** (2002) 181-195.
- 44.- A. Ennaoui, S. Fiechter, G. Smestad, H. Tributsch. 1st World Renewable Energy Congress. Vol. 1, pp. 458-464. Pergamon Press, Oxford, 1990).
- 45.- A. Pascual, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez. Proceedings of the 22th International Conference on Thermoelectricity (IEEE, Pisca, pp. 376-379, Taway, NY 2003).
- 46.- I.J. Ferrer, J.R. Ares, C. Sánchez. *Solid State Phenomena*. **80-81** (2001) 281-286.
- 47.- A. Pascual, P. Díaz-Chao, I.J. Ferrer, C. Sánchez, J.R. Ares. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **87** (2005) 575-582.
- 48.- P. Díaz-Chao, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *Thin Solid Films*. **516** (2008) 7116-7119.
- 49.- S. Day, V.K. Jain. *Platinum Metals Review*. **48** (2004) 16-29.
- 50.- I.J. Ferrer, P. Díaz-Chao, A. Pascual, C. Sánchez. *Thin Solid Films*. **515** (2007) 5783-5786.
- 51.- P. Díaz-Chao, I.J. Ferrer, J.R. Ares, C. Sánchez. *Journal of the Physical Chemistry C*. **113** (2009) 5329-5335.
- 52.- D.H. Kim, E. Byon, G.H. Lee, S. Cho. *Thin Solid Films*. **510** (2006) 148-153.

Capítulo 2

Procedimiento y Técnicas Experimentales

En este capítulo se describen los procedimientos y técnicas experimentales utilizados para el depósito de las películas delgadas y su posterior sulfuración, así como la variedad de técnicas utilizadas para la caracterización de las películas.

1. Procedimiento experimental: depósito y sulfuración de las películas metálicas

1.1 Depósito de las películas metálicas precursoras

Montaje experimental

La preparación de las películas delgadas se ha llevado a cabo por evaporación térmica sobre sustratos de vidrio “Corning 7059” de tipo soda lima. Para ello se ha utilizado una evaporadora modelo Edwards 306 (ver Figura 2.1), equipada con un sistema de vacío rotatoria-difusora. La evaporadora contiene una torreta rotatoria con cuatro cestillas que le da la posibilidad de realizar evaporaciones consecutivas de diferentes materiales sin necesidad de romper el vacío de la cámara. El portamuestras donde se sitúan los sustratos tiene forma semiesférica, lo que confiere una mayor homogeneidad a los espesores evaporados. Además, el portamuestras dispone de una resistencia eléctrica que permite calentar los sustratos hasta 523 K. Para tener un buen control del momento inicial de la evaporación se utiliza un obturador que bloquea el flujo del material hacia los sustratos. La cámara de vacío está también equipada con un oscilador de cuarzo que permite la medida de la cantidad de material evaporado a tiempo real.

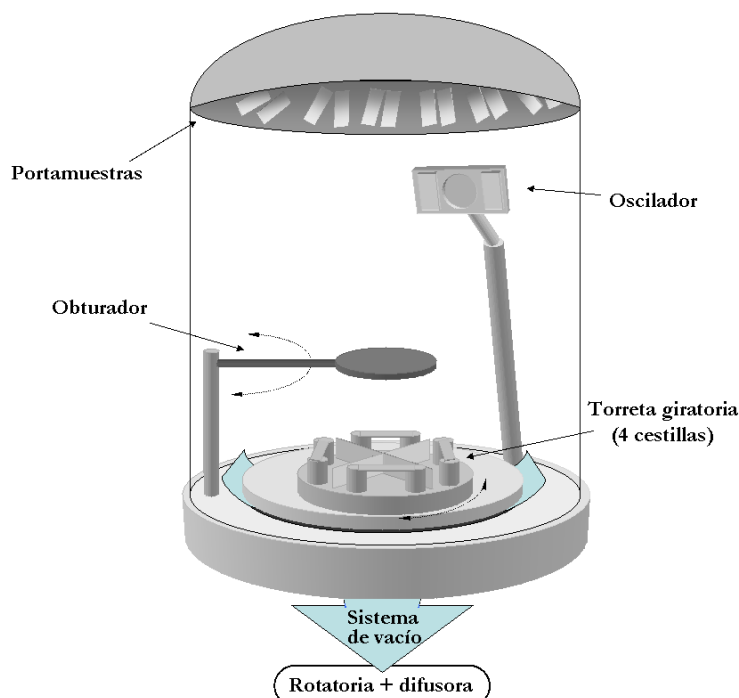


Figura 2.1.- Dibujo esquemático de la cámara de vacío de la evaporadora utilizada para la preparación de las películas delgadas.

La cestilla utilizada en la técnica de evaporación térmica puede tener diversas formas, y estar compuesta por diferentes materiales, en función del elemento y la cantidad que se vaya a evaporar. En nuestro caso se ha elegido una cestilla plana de tungsteno, tanto para la evaporación de Fe (Goodfellow, 99.99% de pureza) como para la de Co (JMC, 99.99% de pureza). La evaporación de Pd, por otro lado, se realizó usando como cestilla hilo de Pd de diámetro 0.5 mm (Johnson Matthey, grado 1 de pureza).

Procedimiento experimental

Previamente a la evaporación, los sustratos se someten a un proceso de limpieza que se realiza en varios pasos. En primer lugar, se realiza una limpieza en un baño de ultrasonidos con agua jabonosa. A continuación se enjuagan los sustratos primero con agua y después con agua destilada, y se vuelven a someter a varios baños de ultrasonidos consecutivos, primero en agua destilada, seguido de acetona y por último en etanol. Finalmente, al colocar los sustratos de vidrio en el portamuestras se secan individualmente con aire caliente.

El vacío inicial antes de comenzar la evaporación es del orden de 10^{-6} Torr, aunque a medida que avanza el proceso este valor desciende hasta 10^{-5} Torr. Para mejorar el vacío inicial, antes de comenzar el proceso de evaporación se calientan la cestilla y el portamuestras para desgasificar la cestilla y los sustratos. Durante este proceso, se toma la precaución de tener el obturador puesto sobre la fuente para evitar que se deposite algo de material sobre los sustratos. Una vez desgasificados los sustratos, se da comienzo a la evaporación. La cestilla se calienta por efecto Joule a temperaturas entre 1000 K y 2000 K, para lo que se hacen pasar corrientes eléctricas del orden de varias decenas de amperios, un valor que depende del material a evaporar. Valores típicos de las corrientes en la evaporación del Fe y del Co son del orden de ~ 80 A. En el caso del Pd la corriente utilizada fue inferior a 10 A.

La medida de los espesores durante la evaporación se obtiene a través del oscilador de cuarzo presente en la cámara de vacío. El oscilador, sin embargo, no mide directamente el espesor evaporado, sino la cantidad de material que se deposita sobre él, por lo que para obtener el espesor evaporado se ha de estimar primero la densidad del material evaporado. Dado que dicha densidad puede ser función de diversos factores experimentales (ritmo de evaporación, temperatura del sustrato, espesor depositado, etc.), se colocan dos sustratos de vidrio a ambos lados del oscilador, de forma que se puede estimar la densidad real del material depositado a posteriori. Para ello, se compara el espesor de las muestras de referencia medido ex situ una vez terminada la evaporación, con la densidad necesaria para ajustar al valor del espesor el peso medido por el oscilador. En el caso de la preparación de las bicapas Fe-Co, para obtener la densidad tanto del Fe como del Co, es necesario retirar las muestras de referencia de los lados del oscilador al finalizar cada una de las evaporaciones. De esta forma, el depósito de las bicapas Fe-Co se divide en dos evaporaciones diferentes, primero la de cobalto y posteriormente la del hierro, abriendo la cámara entre ambas para retirar las muestras de referencia. En la evaporación de Pd, sin embargo, por razones técnicas, este procedimiento no estaba disponible durante el proceso de evaporación.

1.2 Sulfuración de las películas metálicas

La sulfuración de las películas metálicas, se realiza mediante un tratamiento térmico en atmósfera de azufre. La descripción tanto del montaje experimental del sistema de sulfuración como del procedimiento de medida utilizado se describe a continuación.

Montaje experimental: sistema de sulfuración

El sistema experimental utilizado para este proceso de sulfuración se puede dividir en tres partes: el sistema de adquisición de datos, el sistema de vacío y, por último, la ampolla de reacción y el sistema de calefacción. El sistema completo de sulfuración está esquematizado en la Figura 2.2.

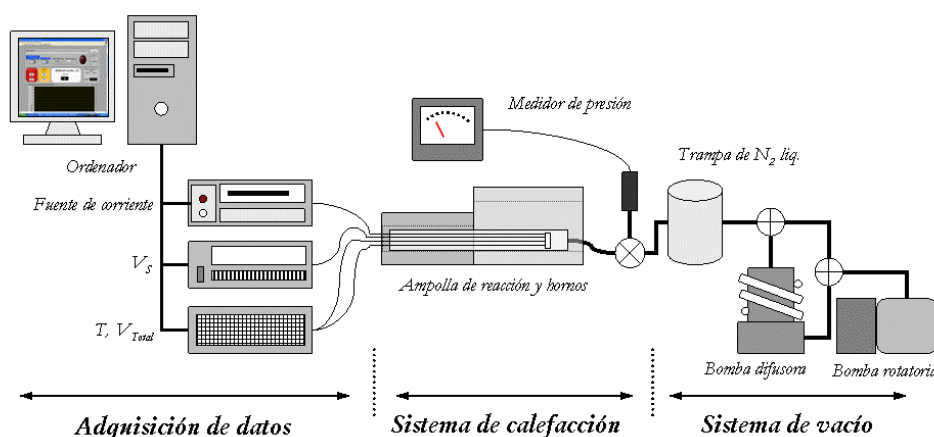


Figura 2.2.- Esquema del sistema experimental de sulfuración donde se indican las diferentes partes del mismo.

La ampolla de reacción es una ampolla de virio Pyrex® que contiene tanto la muestra como la fuente de azufre. Como se observa en la figura 2.3, la muestra y la fuente de azufre se colocan en extremos opuestos de la ampolla. En el extremo de la fuente de azufre, la ampolla de reacción se apoya sobre una pieza de Teflón®, realizando el sellado a través de unas juntas tóricas de Viton® y un cierre diseñado en el laboratorio para asegurar presiones de alto vacío. El otro extremo, cerca de la posición de la muestra se conecta con un sistema de vacío rotatoria-difusora, que incluye una trampa de nitrógeno líquido. La unión de la ampolla al sistema de vacío se realiza mediante un anillo de centraje con junta tórica de Viton® y un collarín de tipo KF. La muestra se sitúa en un portamuestras entre dos piezas cerámicas de Macor® aseguradas convenientemente por tornillos (no mostrados en la figura 2.3 por simplicidad). Como fuente de azufre se utiliza polvo de azufre (Merck, 99.99% de pureza) en una navecilla de Pyrex® en la que se introduce un termopar para controlar su temperatura. La ampolla está también equipada con un sistema para la toma de medidas eléctricas in situ durante el proceso de sulfuración. Para ello se disponen de cuatro barras de acero AISI-446, además de dos termopares, que atraviesan la pieza de Teflón® y llegan

hasta la muestra a través de una de las piezas cerámicas del portamuestras. Dos de las barras se utilizan para el paso de corriente eléctrica y las otras dos como sensores de voltaje. El contacto simultáneo de los cuatro sensores eléctricos con la muestra, se asegura con la presencia de cuatro muelles colocados al efecto en el extremo de las barras. Los termopares, por su parte, se aseguran con sendos tornillos transversales a través de la pieza cerámica (no mostrados en la figura 2.3 por simplicidad). Como se observa en la figura 2.3, los contactos eléctricos están dispuestos sobre la muestra en forma de cruz. Para romper la simetría y aumentar la sensibilidad de la medida de voltaje, los electrodos de corriente se sitúan desplazados del eje transversal de la muestra. Los termopares se colocan lo más cerca posible de las puntas de voltaje, para reducir así errores introducidos por eventuales inhomogeneidades en el perfil de temperaturas a través de la muestra.

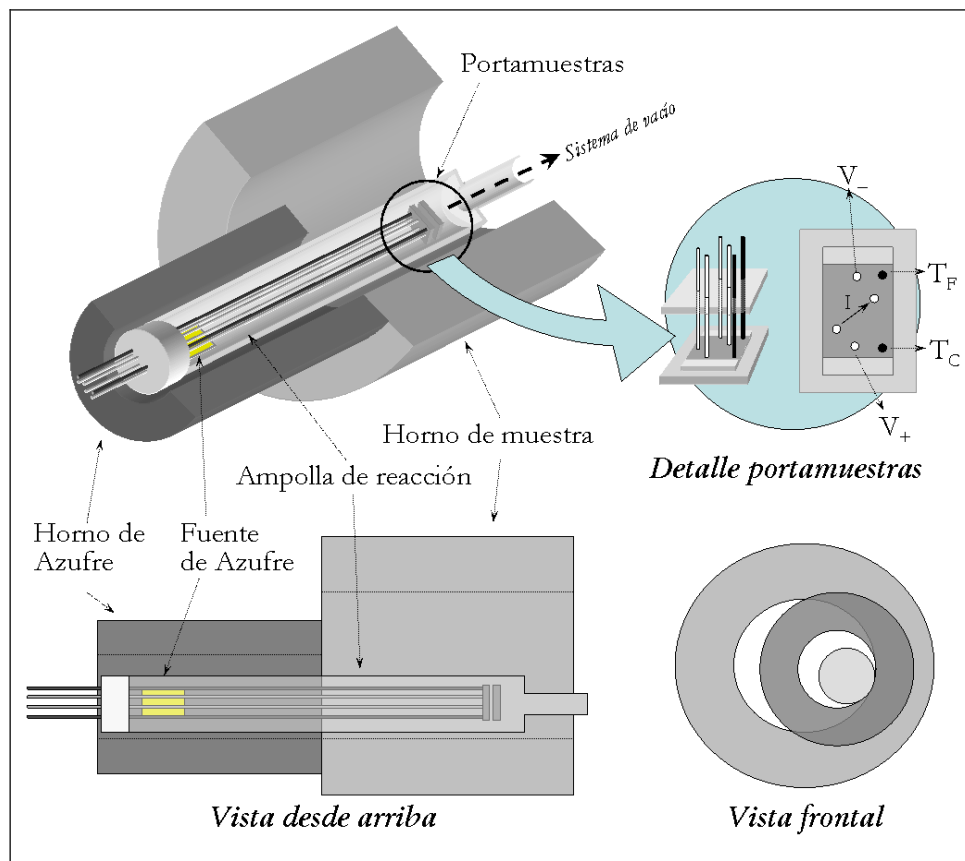


Figura 2.3.- Dibujo esquemático de la ampolla de reacción y del sistema de calefacción.

La calefacción del sistema de sulfuración está diseñada de forma que se pueda calentar la fuente de azufre de forma independiente de la muestra. Para ello se disponen dos hornos adyacentes, cada uno coincidiendo con las posiciones de la fuente de azufre y el portamuestras. Para conseguir la diferencia de temperatura necesaria en la medida del coeficiente termoeléctrico, se escogen dos hornos de diferente tamaño y se colocan descentrados, tal como muestra la vista frontal de la figura 2.3. De esta forma, se provoca una diferencia de temperaturas en la muestra aprovechando el gradiente de temperaturas existente desde las paredes hacia el centro del horno de la muestra. El horno de la fuente de azufre se adecua al tamaño de la ampolla de reacción, para que el calentamiento de esta zona sea lo más homogéneo posible.

A lo largo del desarrollo de esta tesis, sin embargo, se han introducido modificaciones en el sistema experimental, concretamente en algunas partes de la ampolla de reacción, para así mejorar las condiciones experimentales y facilitar el análisis posterior de los resultados obtenidos. Estas modificaciones se centran en dos aspectos: incrementar la temperatura límite del sistema experimental y aumentar, en la medida de lo posible, el control sobre la atmósfera de azufre.

En lo que a la temperatura se refiere, los límites del sistema experimental se encuentran en la pérdida de elasticidad del acero utilizados en los muelles, para la temperatura de la muestra (~ 673 K), y en el deterioro de los materiales de las juntas tóricas (Viton®) y la pieza de Teflón®, para la temperatura del azufre (~ 473 K). Sin embargo, dado que el rango de temperaturas operativo para el horno de la muestra es suficiente para los propósitos de este trabajo, se puede considerar que la temperatura del horno de azufre es el único limitante del sistema. Consecuentemente, para ampliar el rango de temperaturas del azufre se sustituyeron las juntas tóricas de Viton® por juntas tóricas de Isolast®, que alcanzan una temperatura continua máxima de trabajo de 573 K, y la pieza de Teflón® por una pieza de cerámica Macor®, un material que ya está siendo usado satisfactoriamente en el portamuestras. Con estos cambios introducidos en el sistema, la nueva temperatura límite del mismo debería corresponder a la temperatura máxima de trabajo de las nuevas juntas tóricas. No obstante, una vez introducidas en el sistema, el comportamiento de las juntas tóricas Isolast® no se ajustó a las características técnicas descritas por la casa comercial, sin que ésta pudiese aportar ninguna solución satisfactoria.

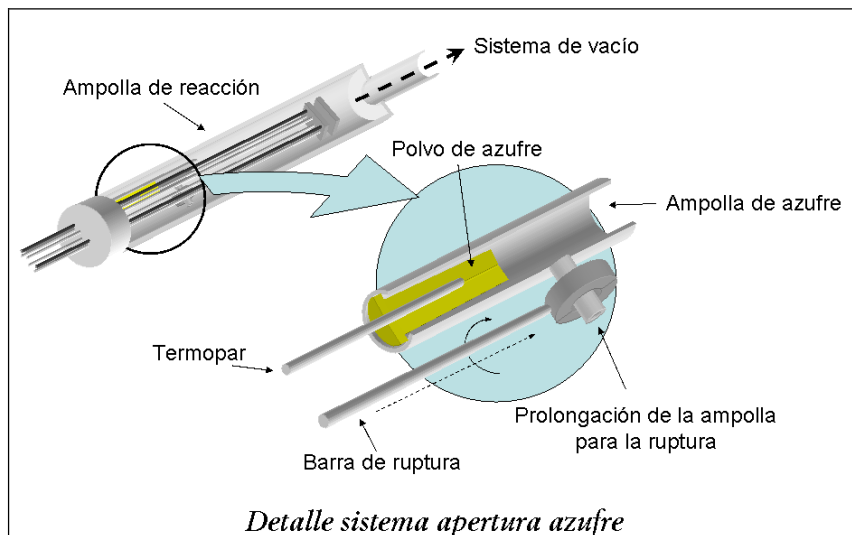


Figura 2.4.- Detalle del nuevo sistema de apertura de azufre.

Por otro lado, la fuente de azufre consta de polvo de azufre en una navetilla. En este sistema, a medida que se calienta el horno de azufre, la presión del vapor de azufre en la ampolla de reacción aumenta. En consecuencia, el comienzo de la evaporación no sucede cuando los hornos han alcanzado la temperatura máxima, sino cuando ésta está aún en aumento. En esta situación, el proceso transcurre con dos magnitudes variables: la temperatura y la presión, lo que complica el análisis posterior de los resultados. Para cambiar esta situación se ha reemplazado el contenedor del polvo de azufre, de forma que en vez de ponerse en una navetilla, se introduce en una ampolla a una presión de $\sim 10^{-5}$ Torr. El control del comienzo de la sulfuración se realiza a través del control de la liberación del azufre. Para ello se ha realizado una prolongación transversal en la ampolla que se rompe mediante un sistema de ruptura mecánico, dejando en contacto el contenido de azufre de la ampolla con la atmósfera de la ampolla de reacción. Este mecanismo está ilustrado en la figura 2.4.

Procedimiento experimental

La preparación de un experimento de sulfuración requiere, como es lógico, una buena limpieza de las diferentes partes del sistema. Hay que tener en cuenta que casi todas las partes de la ampolla de reacción se reutilizan de un experimento a otro, sólo reemplazando la ampolla de azufre, los muelles y tornillos del portamuestras. Por esta razón, la limpieza de las partes reutilizadas del sistema (barras, cerámica del

portamuestras, pieza de Teflón® (o de Macor®, según el caso) y el sistema de apertura de la ampolla de azufre), se realiza en dos pasos: primeramente se retira la mayor cantidad posible de azufre de la anterior sulfuración que pueda quedar en la superficie de las diferentes partes. La retirada se realiza mediante procedimientos mecánicos, i.e., lijado en el caso de las barras de acero, las cerámicas del portamuestras y de la pieza de Teflón®. En el caso de la pieza de Macor® la limpieza se lleva a cabo con aire caliente que alcanza una temperatura de hasta ~ 570 K). La limpieza de los muelles y los tornillos, por su parte, se realiza sometiendo a varios baños de ultrasonidos consecutivos en tricloroetileno, acetona y etanol, en este orden. La limpieza de la ampolla de reacción, se lleva a cabo primero con agua jabonosa, a continuación se enjuaga con abundante agua y por último se enjuaga con etanol. Una vez completa la limpieza inicial, se introducen todos los elementos en la ampolla de reacción y se someten a un calentamiento en el sistema experimental hasta temperaturas superiores a las que luego serán utilizadas en la sulfuración, y en todo momento bajo una atmósfera de vacío dinámico a presiones lo más bajas posibles ($P \geq 2 \cdot 10^{-6}$ Torr). Con este calentamiento se persigue retirar la máxima cantidad de azufre posible que haya podido quedar absorbida en los diferentes materiales. Este tratamiento térmico se prolonga durante 24 horas. Una vez finalizado se vuelven a someter las piezas a la limpieza descrita en el primer paso, haciendo especial hincapié en las cerámicas del portamuestras y las barras.

Una vez completado el proceso de limpieza de todos los componentes de la ampolla de reacción se introducen en la misma junto con la película metálica. A continuación, la ampolla de reacción se coloca en el sistema de calefacción y se conecta al sistema de vacío. Una vez alcanzado el nivel de presión deseado (a presiones $< 8 \cdot 10^{-6}$ Torr) se comienza la sulfuración. Al principio del proceso de sulfuración, por razones técnicas, se calienta únicamente el horno de muestra. Es conveniente destacar que la cantidad de azufre puesto en la fuente se escoge de forma que la presión de azufre siempre vaya controlada por la presión de vapor del mismo, de forma que se puede conocer la presión de azufre a través de la temperatura. En consecuencia, para poder conocer con precisión el valor de la presión, el proceso debe transcurrir en vacío estático. El paso de vacío dinámico a vacío estático se realiza cuando la muestra alcanza una temperatura de 450 K, durante la rampa de calentamiento. Para ello se sella la ampolla en el extremo de la conexión con el sistema de vacío. Una vez cerrada la ampolla se empieza a calentar el horno de la fuente de azufre y se continúa la rampa del horno de

la muestra. Una vez que ambos hornos han alcanzado las temperaturas programadas, se abre la ampolla de azufre, dando comienzo al proceso de sulfuración.

El sistema de toma de datos in situ se pone en marcha desde el principio del proceso de calentamiento. Este sistema de adquisición de datos ha sido programado en el laboratorio de forma que se obtengan la resistencia eléctrica, el coeficiente Seebeck y las temperaturas de los extremos frío y caliente de la muestra. Para ello el protocolo de medidas es el siguiente:

- 1) Se hace pasar corriente eléctrica ($I \neq 0$), midiendo entonces la caída de voltaje a través de la muestra (V_T).
- 2) Se desconecta la corriente ($I=0$) y se vuelve a medir la caída de potencial (V_S).
- 3) Se miden las temperaturas (T_F y T_C).

En el primer paso de este protocolo, el potencial obtenido es el resultado de la suma de los potenciales debidos a la caída óhmica fruto de la corriente aplicada en la muestra, y al gradiente de temperaturas existente a lo largo de la película ($V_T = V_{Ohm} + V_S$). De manera que para obtener la resistencia de la película se debe antes restar el potencial obtenido en el paso 2 (que únicamente es debido a la diferencia de temperaturas) del potencial obtenido en el primer paso ($V_{Ohm} = V_T - V_S$). De esta forma se pueden calcular las diferentes magnitudes de interés a través del grupo de ecuaciones siguiente (Ec. 2.1).

$$R = \frac{V_{Ohm}}{I} = \frac{V_T - V_S}{I}$$

$$S = \frac{V_S}{\Delta T} = \frac{V_S}{T_C - T_F}$$

$$T_m = \frac{T_C + T_F}{2}$$

donde R es la resistencia, S el coeficiente Seebeck y T_m la temperatura media de la muestra.

Sistema de sulfuración auxiliar

Además de sistema de sulfuración principal descrito anteriormente, se dispone de otro sistema de sulfuración auxiliar que permite también la sulfuración de películas

metálicas, con una preparación más sencilla. Este sistema de sulfuración auxiliar se ha utilizado principalmente en el estudio previo de la sulfuración de las bicapas de Fe-Co, teniendo en cuenta las diferentes variables: espesor de Fe, espesor de Co, relación atómica Fe/Co y temperatura de sulfuración.

Tal como se muestra en la Figura 2.5, este sistema de sulfuración consta de un horno, donde se introduce la ampolla de reacción. La ampolla de reacción es una ampolla de vidrio Pyrex® donde se introducen tanto la película metálica como el polvo de azufre. El control de temperatura se realiza por medio de un controlador Eurotherm modelo 818P, y dos termopares colocados cerca de los extremos de la ampolla. Los perfiles de las temperaturas fría y caliente se registran con ayuda de un ordenador acoplado al sistema.

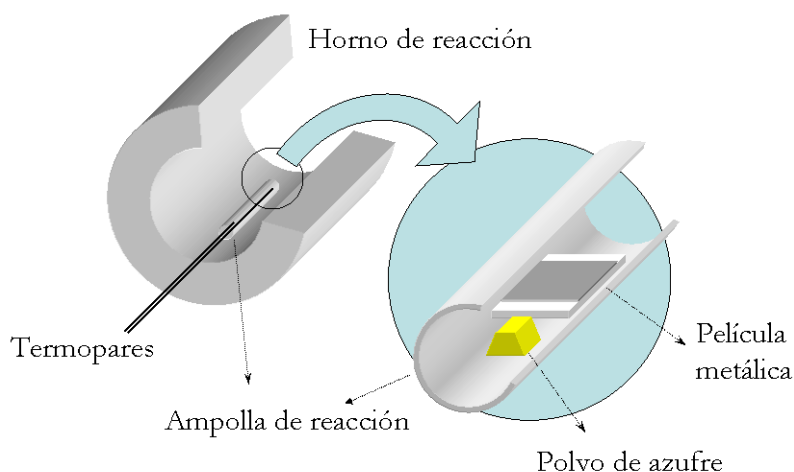


Figura 2.5.- Dibujo esquemático del sistema de sulfuración auxiliar.

El perfil de temperaturas utilizado en las sulfuraciones realizadas en este sistema ha sido el mismo para todas. El ritmo de calentamiento de las películas se ajusta para alcanzar la temperatura máxima en dos horas, lo que suponen ritmos que varían entre 125 K/h y 250 K/h. La temperatura de sulfuración elegida se mantiene durante 20 horas, para después dejar que el sistema se enfríe libremente, alcanzando ritmos entre ~60 K/h - ~120 K/h al comienzo del enfriamiento. Las temperaturas de sulfuración utilizadas varían desde 523 K hasta 773 K, que supone el límite del sistema. En todos los casos, se introduce una cantidad de azufre suficiente en la ampolla que garantice que el proceso se produce a una presión constante de azufre igual a su presión de

vapor a dicha temperatura. La figura 2.6 presenta un perfil de temperaturas típico, en este caso, hasta una temperatura de sulfuración de 623 K. En ella se puede observar cómo la variación de temperaturas dentro del horno provoca la existencia de un gradiente de temperaturas en la ampolla de reacción. La variación de la diferencia de temperaturas depende de la temperatura de sulfuración, y toma valores algo mayores al 10% de dicha temperatura.

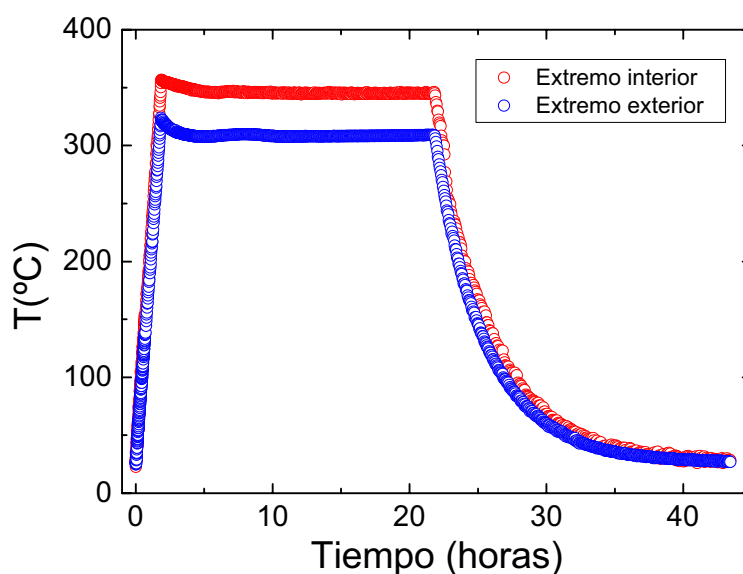


Figura 2.6.- Perfil de temperaturas típico de un proceso de sulfuración llevado a cabo en el sistema de sulfuración auxiliar.

La preparación de las películas metálicas precursoras es la misma que la descrita anteriormente para las sulfuraciones en el sistema principal. La limpieza de este sistema únicamente requiere la limpieza de la ampolla de reacción, con un procedimiento similar al seguido en la limpieza de los sustratos al realizar la evaporación térmica, es decir, se somete la ampolla a sucesivos baños de ultrasonidos con agua jabonosa, agua destilada, acetona y etanol, en ese orden. Una vez realizada la limpieza se introduce la película y el polvo de azufre en la ampolla y se hace vacío en su interior. Finalmente, cuando la presión en la ampolla de reacción alcanza presiones del orden de $10^{-5} - 10^{-6}$ mbar se sella, estando preparada para someterse al proceso de sulfuración.

La utilización de este sistema tiene dos ventajas fundamentales respecto al sistema de sulfuración principal: la simplicidad en la preparación del experimento y un rango de

temperaturas de sulfuración mayor que alcanza un valor máximo 773 K. Por el contrario, presenta una desventaja importante al carecer del equipamiento necesario para la toma de medidas eléctricas durante el proceso, lo que hace al sistema “ciego” a los procesos intermedios. Todo ello, por tanto, hace al sistema adecuado para su utilización en estudios donde una de las variables elegidas sea la temperatura de sulfuración.

2. Caracterización: Técnicas Utilizadas

Las técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo están orientadas, obviamente, a películas delgadas. Por ello, aunque algunas de las técnicas se utilizan habitualmente para muestras en volumen, están adaptadas a la configuración de láminas delgadas.

Asimismo, el abanico de técnicas escogidas está pensado para cubrir las diferentes propiedades de las láminas que determinan las características fotovoltaicas y termoeléctricas de las láminas. De esta manera, se realiza una breve descripción de las técnicas utilizadas en la caracterización de las propiedades estructurales, morfológicas, de composición, ópticas y de transporte.

2.1 Estructura

Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización estructural ampliamente utilizada para la identificación de fases cristalizadas [1]. Esta técnica se fundamenta en la reflexión de la radiación incidente en los planos cristalinos. De esta forma, si consideramos una familia de planos paralelos, para que exista interacción constructiva entre los haces reflejados, la diferencia entre sus caminos ópticos debe ser un número entero de veces la longitud de onda incidente. Esta condición es conocida como la condición Bragg [2]:

Ec. 2.2
$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda incidente, d es el espaciado entre los planos cristalográficos y θ el ángulo que forma el haz incidente con la superficie de la muestra (Figura 2.7).

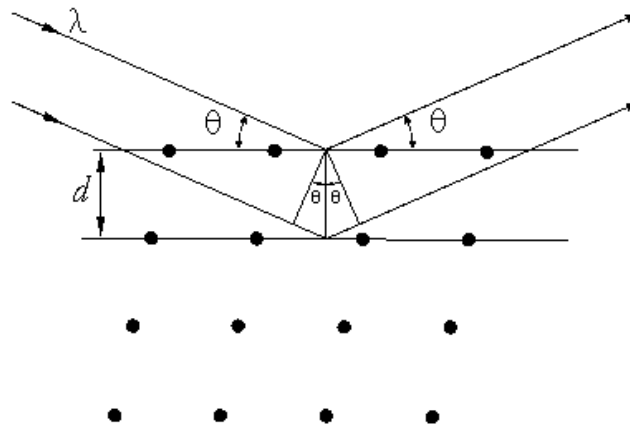


Figura 2.7.- Esquema de la difracción de Bragg.

Aunque existen varios métodos para la aplicación de esta técnica, en el caso de películas delgadas se aplica una configuración en la que se fija el haz incidente a un ángulo pequeño, para garantizar que difracte la mayor cantidad de material posible, y se hace variar la posición del detector para recoger los haces difractados provenientes de diferentes planos cristalográficos. Dado que las muestras policristalinas tienen los dominios de difracción orientados de forma aleatoria, y contando con la existencia de un número suficientemente elevado de cristalitos, se pueden identificar las fases presentes en la película en función de la distribución de los máximos de difracción obtenidos, al igual que en la configuración θ - 2θ de volumen (Figura 2.8).

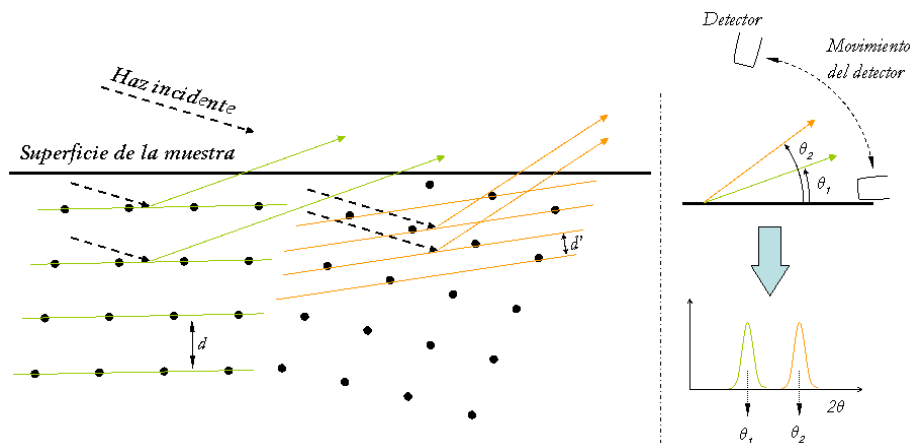


Figura 2.8.- Esquema de la difracción de rayos X en una película policristalina.

Una vez realizada la identificación de las fases presentes, a partir de la posición y la forma de los máximos se puede obtener información acerca de los parámetros de red y los tamaños de los dominios de difracción.

Para obtener los parámetros de red, partimos de la expresión Ec. 2.3 [3], que relaciona la distancia (d) entre los planos cristalográficos orientados en la dirección (h, k, l) , con los parámetros de red de la estructura cristalina (a, b y c).

$$\text{Ec. 2.3} \quad \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Si despejamos d , de la Ec. 2.2 y la sustituimos en la Ec. 2.3, obtenemos:

$$\text{Ec. 2.4} \quad \frac{4 \cdot \sin^2(\theta_{hkl})}{\lambda^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

expresión de la cual se pueden obtener los parámetros de red, a partir de los datos experimentales previamente obtenidos.

El cálculo del tamaño de cristalito puede obtenerse por varios métodos [4, 5]. El utilizado en este trabajo [4] asume que el perfil de los máximos de difracción responden a la convolución de una función gaussiana y una lorentziana, por lo que para el ajuste se ha utilizado una función pseudo voigt del tipo [6]:

$$\text{Ec. 2.5} \quad y = y_0 + A \left[\eta \frac{2}{\pi} \frac{H_L}{4(x - x_c)^2 + H_L} + (1 - \eta) \frac{\sqrt{4Ln2}}{H_G \sqrt{\pi}} e^{-\frac{4Ln2}{H_G}(x - x_c)^2} \right]$$

De la anchura de la función gaussiana se obtendrá la deformación de la red (ϵ) y de la de la lorentziana el tamaño de cristalito [4]:

$$\text{Ec. 2.6} \quad D(\text{\AA}) = \frac{\lambda}{(H_{L,Obs} - H_{L,Ins}) \cdot \cos(\theta)} \cdot \frac{360}{\pi^2}$$

$$\text{Ec. 2.7} \quad \epsilon(\%) = \frac{(H_{G,Obs}^2 - H_{G,Ins}^2)^{1/2} \cdot \pi^{3/2}}{1.8 \cdot 8 \cdot \sqrt{Ln2} \cdot \text{tg}(\theta)}$$

En esta tesis se han utilizado dos difractómetros diferentes. En la parte que concierne a la pirita, las medidas de DRX se llevaron a cabo en un difractómetro Panalytical X'Pert Pro, mientras que en el caso del sulfuro de Pd se realizaron en un

difractómetro Siemens D5000. En ambos casos, se utilizó una configuración de incidencia rasante con un ángulo de incidencia de 1.7° y una radiación Cu $K\alpha$ de longitud de onda media $\lambda_m = 1.5418 \text{ \AA}$ ($K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 = 1.5445 \text{ \AA}$). Dado que la configuración de los difractómetros no filtra el doblete de la radiación incidente, es necesario tenerlo en cuenta en el análisis de los resultados para deconvolucionar ambas contribuciones a los máximos de difracción.

2.2 Morfología

Perfilometría (medida de espesores, rugosidad)

La medida de los espesores y de la rugosidad se ha llevado a cabo en un perfilómetro Dektak IIA. Para la medida de los espesores se ha usado la sombra que provoca el fleje de sujeción de los sustratos durante la evaporación del material. Aunque la resolución del perfilómetro es de $\pm 10 \text{ \AA}$, la rugosidad del sustrato aumenta este valor hasta $\pm 100 \text{ \AA}$. Los barridos realizados para la obtención de los perfiles de las muestras son de 2mm de longitud, realizando cuatro medidas en cuatro puntos diferentes de cada muestra. La medida de la rugosidad (R_a) se obtiene de la media de las alturas obtenida en un perfil de 250μ de longitud.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, de sus siglas en inglés) utiliza la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra. Esta interacción provoca la producción de numerosos procesos, entre los que se encuentran aquellos que permiten la generación de imágenes tanto de la topografía (electrones secundarios) como de la composición (electrones retrodispersados) de la muestra.

Para la obtención de imágenes de la superficie de las muestras se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, de sus siglas en inglés) modelo JEOL JSM-6500F. Este microscopio está equipado con un cátodo tipo Schottky, lo que permite resoluciones de hasta 1 nm a 15 kV (dependiendo del material). La adquisición de imágenes se llevó a cabo a 7 kV y a una distancia de trabajo de 4 mm . Dado que el sustrato no es conductor, se puso en contacto la muestra con el portamuestras (tierra) por medio de una cinta adhesiva de grafito. Este microscopio se encuentra en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

2.3 Composición

Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

La determinación de la composición se realiza, en parte, mediante la técnica de EDX. En esta técnica la interacción de los electrones incidentes con la superficie de la muestra puede provocar la emisión de electrones de capas profundas, dejando niveles vacíos que producen transiciones internas que conllevan, a su vez, la emisión de un fotón con una energía que entra en el rango de los rayos X [7]. Por tanto, la detección y análisis de las energías de estos fotones arroja información acerca de la estructura interna de los átomos, y por consiguiente, permite su identificación. No obstante, el análisis de los rayos X emitidos por una muestra no es sencillo, y es necesario tener en cuenta varios factores: *Sección de ionización y fluorescencia* (probabilidad de ionización y relajación mediante la emisión de rayos X), *absorción* (probabilidad de reabsorción en el material de los rayos X emitidos) y *fluorescencia secundaria* (probabilidad de emisión de rayos X de otros elementos del compuesto debido a la absorción de los rayos X producidos en el elemento originario). El análisis, por tanto, se puede realizar a varios niveles, teniendo en cuenta estos efectos en la energía e intensidad de los rayos X [8, 9]:

- i) Cualitativo.* Se procede únicamente a la identificación de los elementos constituyentes, sin obtener información de la estequiometría de la muestra.
- ii) Semi-cuantitativo.* Se lleva a cabo la identificación de los elementos de la muestra, y se establece una relación proporcional entre la intensidad de los máximos de cada elemento y sus respectivas concentraciones.
- iii) Cuantitativo.* A este nivel, la cuantificación se realiza teniendo en cuenta los procesos descritos anteriormente. Para ello hay dos métodos, empírico (relación directa entre concentración e intensidad) y de primeros principios (corrección ZAF: Z: número atómico medio de la matriz, A: absorción de rayos X por la matriz, F: fluorescencia de la matriz).

El análisis llevado a cabo en este estudio ha sido semi-cuantitativo aplicando la corrección ZAF. Las medidas de composición se han realizado en un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3000N, que tiene acoplado un analizador por Energía Dispersiva de Rayos X de Oxford Instruments modelo INCAx-sight, a 15kV y una distancia de trabajo de 15 mm y con un tiempo real de adquisición de 90 s. Este

microscopio está localizado en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM).

Técnicas de haces de iones (RBS,ERDA)

Las técnicas de haces de iones (IBA, de sus siglas en inglés) se basan en la interacción de un haz de iones, con energías de unos pocos MeV, con los átomos de la muestra a analizar. Esta interacción puede dar lugar, mediante distintos procesos, a la emisión de iones, electrones o fotones. El análisis de los distintos productos y sus energías constituyen la base de cada una de las diferentes técnicas de haces de iones (Espectroscopia de retrodispersión Rutherford (RBS), Análisis por Detección de Retrocesos Elásticos (ERDA), Análisis con Reacciones Nucleares (NRA), Espectroscopia de Electrones Auger (AES), Emisión de rayos X Inducida por Partículas (PIXE)...) [10, 11]. En esta tesis se han usado dos de estos métodos: RBS y ERDA.

La técnica de RBS se fundamenta en las colisiones elásticas entre los átomos incidentes y los de la muestra, considerándose una técnica no destructiva. Como resultado de estas colisiones las partículas incidentes son retrodispersadas. Del análisis de las energías de estas partículas se obtiene información acerca del perfil de composición con la profundidad de la muestra [12] (Figura 2.9).

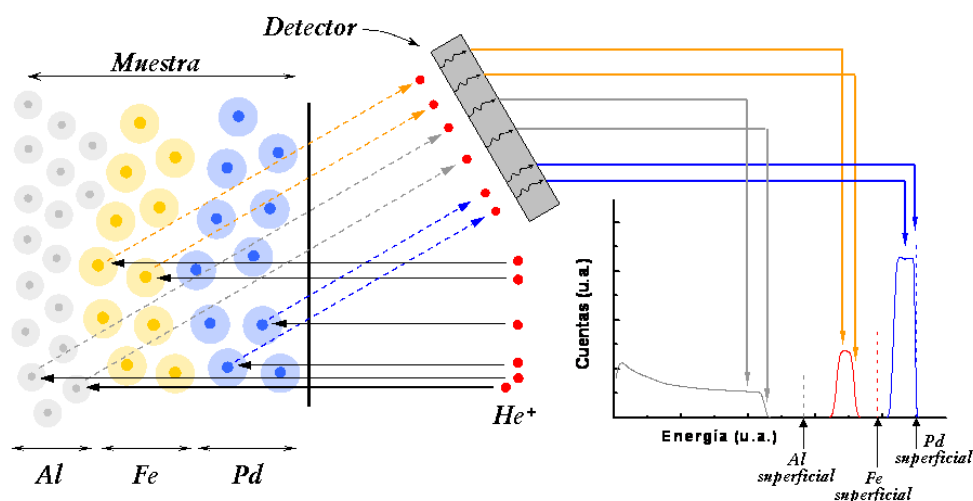


Figura 2.9.- Dibujo esquemático del principio de funcionamiento de la técnica de RBS.

Las colisiones que suceden entre los átomos del haz incidente y los átomos de la muestra, son debidas a la interacción de Coulomb entre los núcleos de los mismos. Cuando una colisión no se produce en la superficie de la muestra, sino a cierta profundidad, el átomo es retrodispersado pero con una energía menor que la incidente debido a su interacción con las nubes electrónicas que encuentra tanto en el camino de entrada como en el de salida. Esta pérdida de energía se denomina “*poder de frenado*” y depende de la densidad del medio. Por lo tanto, utilizando las energías de los iones retrodispersados junto con los datos tabulados de los poderes de frenado de los elementos constituyentes de la muestra, se puede estimar el espesor de la muestra y su composición a cada profundidad.

No obstante, la indeterminación en el cálculo de la profundidad está limitada por varios factores. Por un lado, aunque la pérdida de energía se puede considerar esencialmente continua, el poder de frenado puede sufrir fluctuaciones, dando lugar a un ensanchamiento de la distribución de energías y, por tanto, a cierta indeterminación en el cálculo de la profundidad (“*energy straggling*”). Por otro lado, el número de partículas retrodispersadas por un átomo de la muestra es proporcional a la sección eficaz, σ . Existe una regla empírica que dicta que la variación de σ con la energía ($d\sigma/dE$) es proporcional al cuadrado del número atómico de los átomos de la muestra, lo que quiere decir que la técnica de RBS es más sensible a los átomos pesados que a los ligeros. Por el contrario, conforme aumenta la masa del muestra la cantidad de momento transferida a la partícula incidente es menor, lo que se traduce en una menor resolución espacial cuanto más pesados son los elementos de la muestra. Por último, la rugosidad de la muestra puede afectar creando colas en la señal recibida de cada elemento.

La técnica de ERDA, análogamente a RBS, se basa en las colisiones entre los iones incidentes y los átomos de la muestra, pero en este caso se detectan los átomos que han sido arrancados de la muestra como consecuencia de la colisión. De este modo, mientras que en RBS se detectan los átomos de la muestra que son más pesados que los incidentes, en ERDA se detectan átomos más ligeros. Este hecho hace que ambas técnicas sean complementarias, obteniendo información de los elementos más pesados que el haz incidente en RBS y de los más ligeros en ERDA.

Para realizar una medida de ERDA, es necesario disponer la muestra con un ángulo de 15° con respecto a la dirección del haz. Esto es debido a que los procesos de colisión

ocurridos no sólo provocan la retrodispersión de los iones de He^+ , sino que arrancan los elementos más ligeros que los iones incidentes, que son los que serán analizados. Para asegurar que sólo éstos elementos llegan al detector se coloca un filtro de un material poroso únicamente a estos elementos ligeros. En nuestro caso, al bombardear con He^+ , únicamente se detectará H.

La interpretación de los espectros de RBS/ERDA se realiza a través de la simulación de los resultados experimentales con ayuda del programa RBX [13]. Para ello hay que considerar varios aspectos: En primer lugar es necesario establecer una relación entre los canales de salida de los detectores y la energía a la que corresponde cada canal. Para ello hay que considerar al menos dos elementos que haya en superficie, o bien medir una muestra de referencia cuyas propiedades sean bien conocidas. En segundo lugar, a la hora de simular el espectro experimental hay que tener en cuenta que la intensidad y la anchura de los máximos son variables independientes, siendo la intensidad función de la masa del elemento que se trate, y de la densidad de átomos que presente dicho elemento en el compuesto (mayor cuanto mayor sea la densidad), y la anchura de los máximos función del espesor que ocupe el elemento en la película.

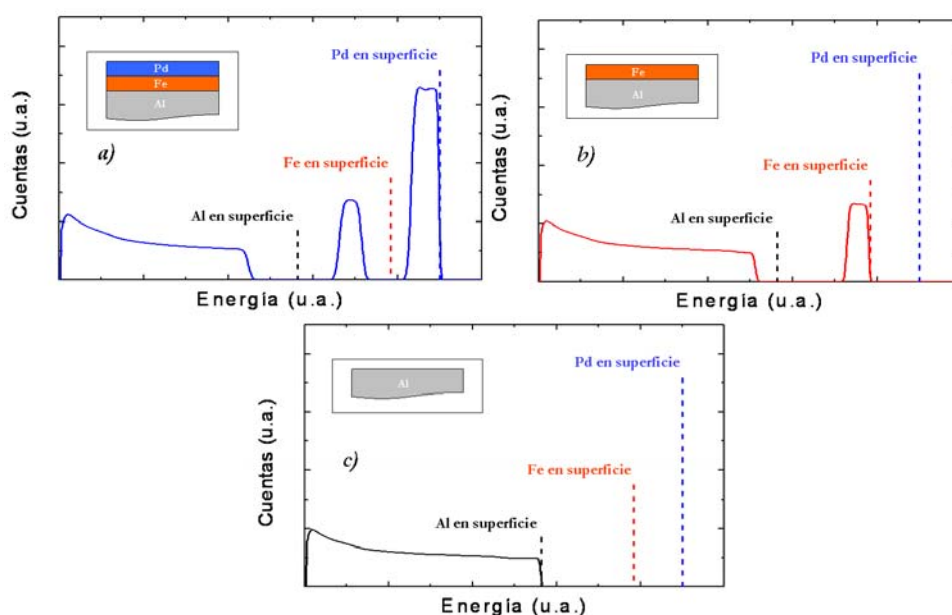


Figura 2.10.- Simulaciones de tres muestras: bicapa Pd-Fe sobre un sustrato de Al, una película de Fe sobre un sustrato de Al y un sustrato de Al. En los espectros están marcadas las posiciones que tomarían los elementos si estuviesen en superficie.

A modo de ejemplo, en la figura 2.10 podemos ver la simulación RBS de tres casos particulares, una bicapa de Pd-Fe sobre un sustrato de Al, una película de Fe sobre un sustrato de Al y el sustrato de Al. En ella se ilustran varios aspectos que se han comentado anteriormente. Por un lado, para una misma cantidad de átomos de Pd y de Fe, sus respectivas intensidades varían en función del número atómico, siendo más intenso para el átomo de Pd por ser más pesado. Por otro lado, se puede apreciar como a medida que el elemento se aproxima a la superficie de la muestra, el corte inicial del máximo es más abrupto. Este efecto es debido al ensanchamiento en energías producido a medida que se profundiza en la muestra (*“energy straggling”*). A partir de la simulación de los espectros de RBS y ERDA se puede obtener el perfil de concentración en profundidad de los elementos constituyentes.

Las medidas RBS y ERDA se llevaron a cabo en el Centro de Microanálisis de Materiales [14]. En estas instalaciones el acelerador consta de tres partes: la fuente de iones, el acelerador y la cámara donde se sitúa la muestra.

La fuente (Duoplasmatron Ion Source, modelo HVE-358) se utiliza para producir iones He^- e inyectarlos en el acelerador. Para ello se ioniza primero el He gas obteniendo He^+ a través de la emisión termoiónica de un filamento caliente de tungsteno. A continuación se hacen pasar por un canal intercambiador de carga de Litio donde se obtienen los iones He^- que son inyectados en el acelerador a través de una serie de lentes y deflectores magnéticos y electrostáticos.

El acelerador utilizado es tipo “tándem”, es decir, acelera los iones en dos etapas hasta un máximo de 5 MeV. En la primera etapa, los iones He^- son canalizados por un tubo en vacío, donde se aceleran hasta adquirir una energía de $E = e \cdot TV$, siendo e la carga del electrón y TV el voltaje del terminal. En el terminal del acelerador el haz se hace pasar por una cavidad equipotencial donde se hace circular nitrógeno de alta pureza, de forma que al atravesarlo los iones adquieren todos los posibles estados de carga. A la salida de esta cavidad los iones positivos son acelerados en un segundo tramo, alcanzando la salida del acelerador, donde se selecciona la carga de los iones que se van a utilizar pasando el haz por un cuadrupolo y curvándose hacia la línea correspondiente.

En la línea el haz de iones se colima antes de alcanzar la cámara donde se sitúa la muestra. Para ello se dispone de dos rendijas que le dan al haz una sección cuadrada (Figura 2.11). Después de las rendijas, el haz se encuentra con una copa de Faraday

(ver Figura 2.12), que además de controlar el acceso a la cámara, se utiliza para medir la corriente de iones que se está inyectando en la línea y va a bombardear la muestra. Una vez que se decida comenzar la medida se retira la copa de Faraday, permitiendo la entrada del haz en la cámara.

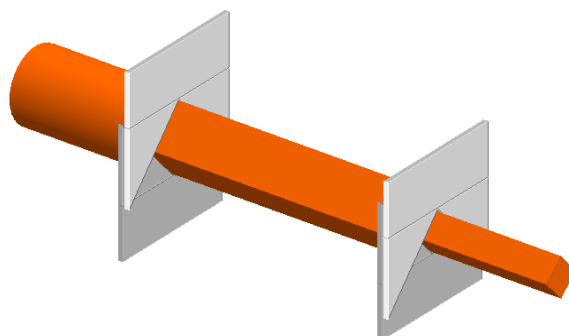


Figura 2.11.- Rendijas colimadoras del haz. Debido a la forma de las rendijas el haz llega con sección cuadrada a la superficie de la muestra.

Finalmente, el haz alcanza la cámara donde se realiza la medida. La muestra se coloca en un portamuestras que tiene 4 posibles movimientos: rotaciones en los tres planos (el plano de la muestra y los dos perpendiculares) y un desplazamiento vertical. Como se ve en la figura 2.12, la cámara está provista con dos detectores, un detector móvil y otro fijo. Dependiendo de la medida que se vaya a realizar la configuración de los detectores y la posición de la muestra varía: en el caso de medidas RBS, la muestra se coloca perpendicular a la dirección del haz, situando los dos detectores para medir las partículas retrodispersadas, el fijo a 170° y el móvil a -165° (Figura 2.12a). En el detector móvil se coloca, además, una rendija antes del detector. Si la medida que se va a realizar es de ERDA, la muestra se gira hasta formar un ángulo de 15° con la dirección del haz, y el detector móvil se sitúa a 30° de dicha dirección. En este caso el detector fijo seguirá midiendo las partículas retrodispersadas (RBS), mientras que el detector móvil detecta los átomos que son arrancados de la muestra. En el detector móvil se sitúa un filtro de Mylar® de $13\ \mu\text{m}$, cuya función es dejar pasar únicamente los átomos de H.

En las medidas realizadas la apertura de las rendijas es de $2.5\ \text{mm}/1.5\ \text{mm}$ ó $2\ \text{mm}/1\ \text{mm}$, en función de la estabilidad de la fuente. Todas las medidas se han hecho a una energía incidente de $2.6\ \text{MeV}$ con iones He^+ . En cada muestra se han realizado al menos una medida en configuración RBS (dos detectores RBS) y otra en

configuración ERDA (un detector RBS y otro detector ERDA). El vacío de la cámara era del orden de 10^{-6} mbar. Cada medida se mantenía hasta completar los $10 \mu\text{C}$ de carga total recibida por la muestra, usando corrientes que variaban entre 10 nA y 40 nA , en función de la estabilidad de la fuente en el momento de la medida. Las simulaciones de los espectros de RBS y ERDA se han realizado con el programa RBX.

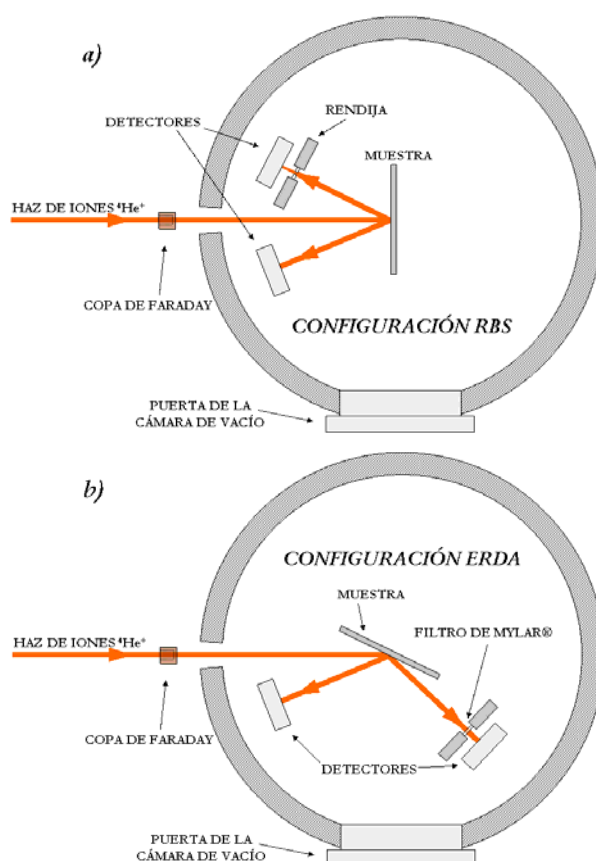


Figura 2.12.- Dibujo esquemático de la cámara de vacío de la línea estándar con las configuraciones para realizar las medidas de a) RBS y de b) ERDA en las películas.



Figura 2.13.- Fotografía del acelerador lineal (a la derecha de la imagen) del Centro de Microanálisis de Materiales, junto con las diferentes líneas acopladas a él (a la izquierda de la imagen) [15].

2.4 Propiedades de transporte

Medida de la Resistividad

La medida de la resistividad eléctrica de las películas se ha realizado según el método de Van der Pauw [16] en un sistema diseñado en el laboratorio [8]. Este método tiene la ventaja de que se puede aplicar, independientemente de la forma que presente, sólo debe cumplir las siguientes condiciones:

- i) La muestra debe ser continua, es decir, libre de huecos.
- ii) Los contactos deben ser pequeños en relación al tamaño de la muestra.
- iii) Los contactos deben situarse en la periferia de la muestra.
- iv) En principio los cuatro contactos pueden estar situados en cualquier sitio de la periferia de la muestra, aunque en el caso de muestras cuadradas es conveniente ponerlos cerca de las esquinas para reducir errores.

Para la medida de la resistividad de las películas delgadas preparadas en el laboratorio, se colocan los contactos tal como se indica en la figura 2.14, haciendo pasar una corriente eléctrica alternativamente entre los puntos MN y NO, y midiendo la caída de voltaje entre los puntos OP y PM, respectivamente. Con estas medidas se definen las resistencias $R_{MN,OP}$ y $R_{NO,PM}$ como:

Ec. 2.8
$$R_{MN,OP} = \frac{V_{OP}}{I_{MN}} = \frac{V_P - V_O}{I_{MN}}$$

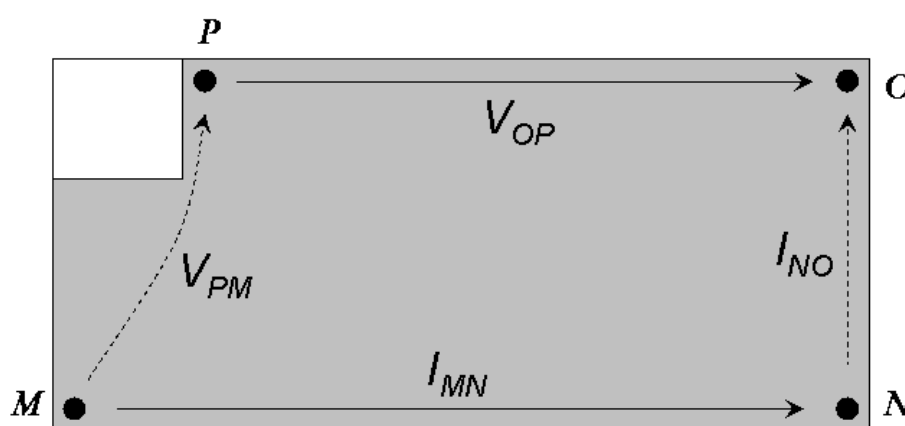


Figura 2.14.- Dibujo esquemático de la medida de la resistividad de una película preparada en el laboratorio.

Ec. 2.9
$$R_{NO,PM} = \frac{V_{PM}}{I_{NO}} = \frac{V_M - V_P}{I_{NO}}$$

El método de medida se basa en el teorema de que entre las resistencias $R_{MN,OP}$ y $R_{NO,PM}$ existe la relación:

Ec. 2.10
$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{MN,OP}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{NO,PM}\right) = 1$$

donde ρ es la resistividad y d es el espesor de la muestra. A partir de esta relación, se obtiene una expresión para la resistividad que viene descrita por la Ec. 2.11.

Ec. 2.11
$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{Ln 2} \cdot f \cdot \frac{(R_{MN,OP} + R_{NO,PM})}{2}$$

donde f es un factor que es función únicamente del cociente de las resistencias y viene dado por la Ec. 2.12.

Ec. 2.12
$$\cosh\left\{\left(\frac{(R_{MN,OP}/R_{NO,PM})-1}{(R_{MN,OP}/R_{NO,PM})+1}\right) \cdot \frac{Ln 2}{f}\right\} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{Ln 2}{f}\right)$$

Las medidas de resistividad se han llevado a cabo en un montaje experimental, que dispone de cuatro contactos de acero AISI-316L de 1mm de diámetro, y un multímetro Keithley 2000 para las medidas eléctricas.

Medida del Coeficiente Seebeck

La medida del coeficiente Seebeck se realiza mediante el método diferencial, es decir, aplicando una diferencia de temperaturas pequeña ($\Delta T \ll T$) entre los extremos de la muestra y midiendo la caída de potencial que se genera entre los mismos. Para esta medida se dispone de un diseño realizado también en el laboratorio (Figura 2.15) [17] y mejorado a lo largo de esta tesis, que consta de dos bloques de aluminio sobre los que se apoyan los extremos de la muestra, y entre los que se sitúa un bloque aislante térmico, para evitar transmisión de calor entre los bloques de aluminio. En uno de los bloques se inserta una resistencia calefactora para provocar un aumento de la temperatura en uno de los extremos de la muestra. Es importante que el perfil de temperaturas aplicado sobre la muestra sea lineal, de forma que toda la muestra

contribuya de la misma manera a la caída de potencial y evitar así las fuentes de error causadas por posibles inhomogeneidades en la muestra.

El montaje experimental está conectado a un sistema de toma de medidas, que registra los valores de las temperaturas fría y caliente (T_F y T_C , respectivamente) y los voltajes frío y caliente (V_F y V_C , respectivamente). El coeficiente Seebeck se obtiene, de acuerdo con la Ec. 2.13 de la pendiente de la representación ΔV vs. ΔT .

Ec. 2.13

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_F - V_C}{T_C - T_F}$$

En la Ec. 2.13 se ha tomado como referencia el criterio de Telkes [18] según el cual un coeficiente Seebeck $S > 0$ se corresponde con materiales tipo p y, análogamente, un coeficiente Seebeck $S < 0$ se corresponde con materiales tipo n. De esta forma, si la muestra es tipo p, el lado frío se carga positivamente y la resta $V_F - V_C$ da un resultado positivo.

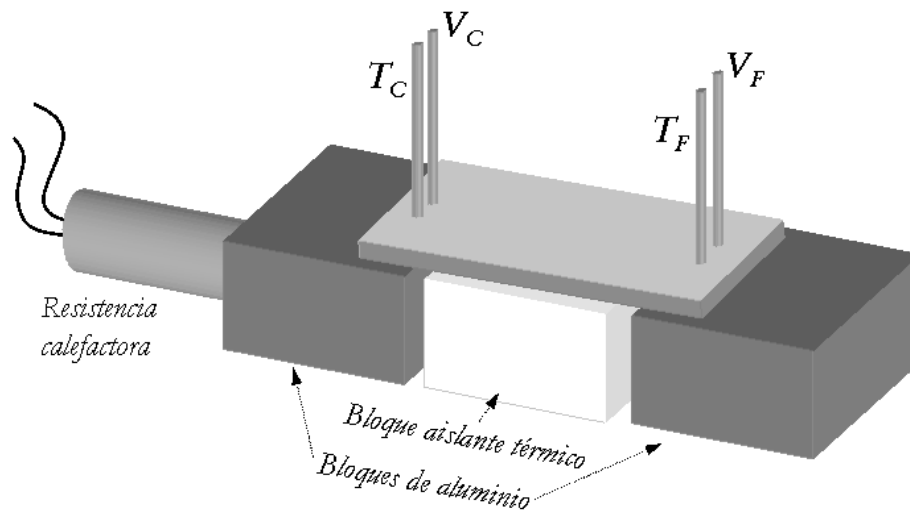


Figura 2.15.- Dibujo esquemático del montaje experimental de la medida del coeficiente Seebeck. T_C y V_C corresponden a la temperatura y voltaje del lado caliente, respectivamente, mientras que T_F , V_F corresponden a la temperatura y voltaje del lado frío.

Cabe destacar que las puntas de voltaje y de temperatura en cada uno de los lados tienen una posición fija entre ellas de 2 mm, que es la distancia mínima que se ha podido conseguir sin que las puntas se toquen, de forma que se minimicen posibles errores causados por el hecho de no medir ambas magnitudes en el mismo punto.

2.5 Propiedades ópticas

Absorción óptica

Para la caracterización óptica de las muestras se ha realizado el cálculo del coeficiente de absorción (α). Para ello se ha llevado a cabo la medida de la reflectancia difusa (R) y transmitancia (T) óptica de las películas a temperatura ambiente. Los detalles del cálculo para obtener el coeficiente de absorción a partir de estas medidas se exponen en el Capítulo 7, página 139.

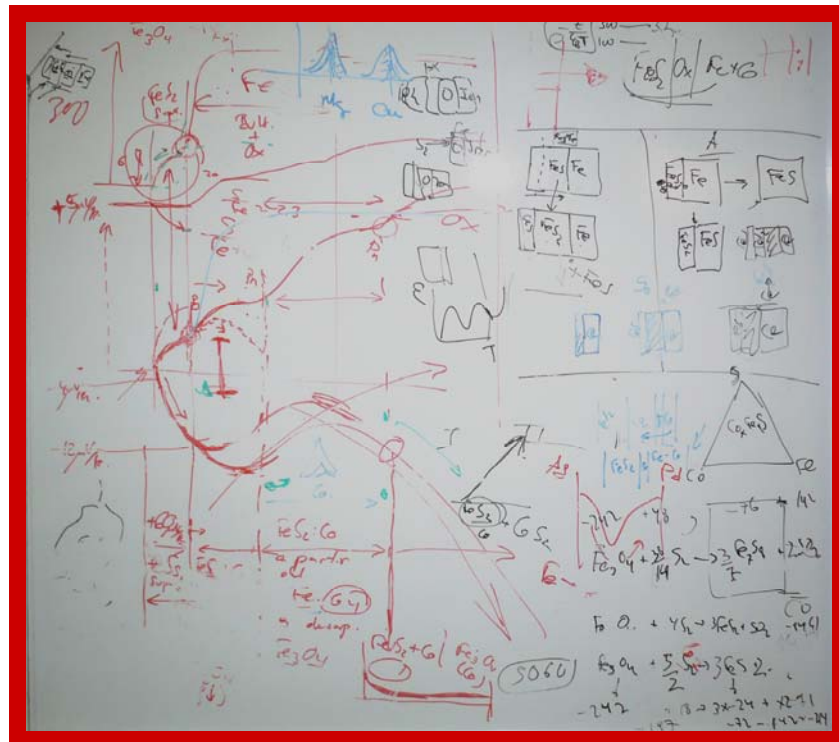
Estas medidas se han realizado en un espectrofotómetro Perkin-Ellmer Lambda 9 de doble haz, en un rango desde 2000 nm a 400 nm, con un intervalo de 1 nm y a una velocidad de 240 nm/s. Para sustraer la señal del sustrato de las medidas de T y R de las muestras, se realizaron medidas de T y R de un sustrato de vidrio en las mismas condiciones que las medidas de las muestras, dejando en todo caso el canal de referencia vacío.

El espectrofotómetro utilizado está localizado en el Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

Referencias

- 1.- L.V. Azároff. “Elements of X-ray Crystallography”. Ed. McGraw-Hill. 1968.
- 2.- L.V. Azároff. “Elements of X-ray Crystallography” p. 79. Ed. McGraw-Hill. 1968.
- 3.- L.V. Azároff. “Elements of X-ray Crystallography”, p. 485. Ed. McGraw-Hill. 1968.
- 4.- G.K. Williamson, W.H. Hall. *Acta Materialia*. **1** (1953) 22-31.
- 5.- B.E. Warren. “X-Ray Diffraction”. Ed. Addison-Wesley. New York, 1969.
- 6.- P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings. *Journal of Applied Crystallography*. **20** (1987) 79-83.
- 7.- J.A. Martín Gago. “Láminas Deladas y Recubrimientos”, capítulo 19. Editor: J.M. Albella. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2003.

- 8.- J.R. Ares. “Mecanismo de formación y tipo de conductividad en películas delgadas de piritita”, pp. 107-111. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Febrero de 2002.
- 9.- J.R. Ares, A. Pascual, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *Thin Solid Films*. **450** (2004) 207-210.
- 10.- D. David. *Science Reports*. **16** (1992) 333-375.
- 11.- F. Agulló-López, A. Climent-Font, O. Enguita, C. Pascual, O. Espeso. *Revista Española de Física*. **15,1** (2001) 2-12.
- 12.- I. Montero Herrero, R. Gago. “Láminas delgadas y recubrimientos”, capítulo 17. Editor: J.M. Albella. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, 2003.
- 13.- E. Kótai. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. **85** (1994) 588-596.
- 14.- www.cmam.uam.es/index.php/content/section/5/40
- 15.- www.cmam.uam.es
- 16.- L.J. Pauw. *Philips Technical Review*. **20, 8** (1958) 220-224.
- 17.- A. Pascual. “La formación de películas delgadas de sulfuros metálicos investigada mediante medidas in situ de sus propiedades de transporte”. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Mayo de 2005.
- 18.- M. Telkes. *American Mineralogist*. **35** (1950) 536-555.



Pirita Dopada con Co



Capítulo 3

Pirita: Formación y Dopaje

1. Introducción: Propiedades Generales de la Pirita

1.1 Estructura

El FeS_2 se presenta en la naturaleza con dos cristalizaciones diferentes: pirita o marcasita (polimorfismo) [1]. La primera cristaliza en estructura cúbica, mientras que la segunda posee una cristalización ortorrómbica. Aunque ambas tienen propiedades semiconductoras, la anchura de la banda prohibida de la marcasita es menor (0.4 eV [2, 3]) que la de la pirita (1 eV [4]), lo que descarta la marcasita para aplicaciones fotovoltaicas.

En la estructura cristalina de la pirita los átomos de Fe y los dímeros de S están ordenados en dos redes cúbicas centradas en caras interpenetradas (estructura tipo NaCl), donde los dímeros de S se encuentran orientados en las cuatro direcciones marcadas por las diagonales de la celda cúbica. La cristalización de la pirita pertenece al grupo espacial $\text{Pa}\bar{3}$ (205), tiene un parámetro de red $a = 5.418 \text{ \AA}$, y un volumen de la celda de 159.04 \AA^3 , que contiene 4 átomos de Fe y 8 átomos de S. Las distancias interatómicas tienen valores de $\text{Fe-Fe} = 3.83 \text{ \AA}$, $\text{Fe-S} = 2.26 \text{ \AA}$ y $\text{S-S} = 2.15$. Los átomos de Fe tienen coordinación octaédrica con 6 átomos de S, mientras que el S tiene coordinación tetragonal con 3 átomos de Fe y uno de S (Figura 3.1) [5, 6].

La pirita presenta un enlace iónico entre el Fe^{2+} y el S_2^{2-} , mientras que los átomos de S del dímero S_2 comparten 2 electrones formando un enlace covalente. La banda de valencia de la pirita es debida al triplete t_{2g} proveniente del desdoblamiento del orbital 3d del átomo de Fe y del orbital 3p del átomo de S, mientras que la banda de conducción tiene su origen en el doblete e_g del orbital 3d del Fe y el orbital 4s del S [7].

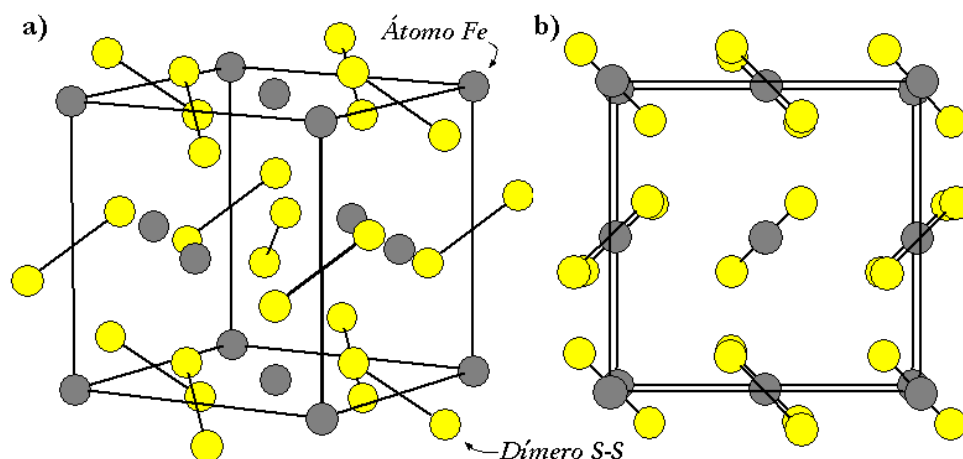


Figura 3.1.- Estructura de la pirita. a) Vista en perspectiva. b) Vista en la dirección (100).

1.2 Propiedades de transporte

Las propiedades eléctricas de la pirita dependen en gran medida de la forma en que se presente, esto es, volumen o lámina delgada, así como el método de síntesis. En el caso de monocristales naturales los valores del coeficiente Seebeck son del orden de varios cientos de microvoltios, encontrándose cristales tanto de conductividad tipo n como tipo p. En este tipo de cristales, el tipo de conductividad viene generalmente asociado a las impurezas del entorno, que se han incorporado durante la formación y actúan como dopantes [1, 8, 9], de hecho, incluso se han observado los dos tipos de portadores en el mismo cristal. En lo que concierne a la resistividad, su valor en los cristales naturales puede variar en un amplio rango, i.e. desde $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ hasta $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ [10], aunque, generalmente, los cristales con conductividad tipo n presentan valores tanto de la resistividad como del coeficiente Seebeck más bajos que los que son tipo p [10 - 12].

En la preparación de monocristales sintéticos, la baja temperatura de descomposición peritética ($T = 1016 \text{ K}$, [13]) de la pirita impide el uso de los métodos que recurren a la fusión del material para su crecimiento, lo que obliga a utilizar otras técnicas, siendo el transporte químico en fase vapor el método más utilizado [14 - 18]. En general, en ausencia de dopantes los cristales sintéticos presentan conductividad tipo n. Se ha sugerido que este tipo de conductividad está asociado a la falta de estequiometría de

los cristales, que presentan una densidad de azufre variable [19]. Sin embargo, cuando se utilizan métodos basados en transporte químico en fase vapor, los gases de transporte utilizados en estos crecimientos condicionan el tipo de conductividad de la pirita resultante, siendo tipo p únicamente cuando se utiliza P ó As como agente de transporte, que se introduce en el material como dopante [20-22].

Las películas delgadas de pirita se han depositado mediante una gran variedad de técnicas: depósito químico en fase vapor de compuestos metal-orgánicos (MOCVD) [23 - 32], evaporación térmica [33 - 42], “spray pyrolysis” [43 - 45], evaporación flash de Fe y posterior sulfuración [46, 47, 48], pulverización catódica [25, 49 - 52], sulfuración de óxidos de Fe [53, 54], electrodeposición con postsulfuración [55], etc. Sin embargo, independientemente de la técnica utilizada para la obtención de FeS₂ en película delgada, el tipo de conductividad siempre es tipo p, debido probablemente a la existencia de vacantes catiónicas en el material. La pirita preparada en forma de lámina delgada muestra valores del coeficiente Seebeck de $S \sim 50 - 80 \mu\text{V/K}$, y una resistividad entre $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ y $5 \Omega \cdot \text{cm}$, excepto en películas “cuasi” monocristalinas crecidas sobre la cara (100) de Si monocristalino por depósito en fase vapor a presión atmosférica que mostraron conductividad tipo n [56]. Sin embargo, la causa de este cambio en el tipo de conductividad se puede atribuir a un cierto dopado por halógenos no controlado debido al método de preparación.

En general, se admite que para obtener conductividad tipo n en las películas delgadas es necesario recurrir al dopaje de las mismas. Con este objetivo se han introducido como dopantes Al [57], Ti [58, 59], Co [29, 60, 61], Ni [57, 62], Cu [57] y Zn [63], dando como resultado todos ellos películas delgadas de conductividad tipo n. Las películas dopadas preparadas en nuestro laboratorio hasta la fecha [55, 57 - 59, 61, 62] se han depositado por dos métodos: en el caso de las películas dopadas con Al, Cu y Ni, el método de preparación consta de dos partes, un depósito por evaporación flash de las películas metálicas de Fe con un cierto porcentaje del metal elegido, y, posteriormente, un tratamiento térmico en atmósfera de S. Para el dopado con Ti y Co, se preparan primero las películas metálicas en forma de bicapas Fe-Ti ó Fe-Co por evaporación térmica, y se realiza posteriormente la sulfuración.

Como resultado de este dopaje se han obtenido valores de la resistividad desde $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ hasta $1 \Omega \cdot \text{cm}$. El coeficiente Seebeck, sin embargo, aunque no ha sido medido en todos los casos, ha mostrado variaciones desde valores en torno a $S \sim 0 \mu\text{V/K}$

hasta $S = -200 \mu\text{V/K}$ para dopajes con Co, Ni y Ti, en función del dopaje, la cantidad de dopante y/o la temperatura del tratamiento [59]. En principio, el uso de Co como dopante en la pirita, muestra algunas ventajas sobre los otros elementos: por ejemplo, el Fe y el Co son elementos de tamaño muy similar, lo que contribuye a minimizar las tensiones producidas por su presencia en la red. En segundo lugar, el CoS_2 es un compuesto isomorfo con la pirita, existiendo el sulfuro mixto de Fe-Co ($\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$) en todo el rango de x , lo que también facilita la incorporación del Co en la estructura del FeS_2 .

En particular, el dopaje de la pirita con Co ha sido objeto de algunos estudios. En el caso de cristales sintéticos preparados por CVD, se ha investigado su influencia en las propiedades eléctricas del material, obteniéndose pirita dopada de conductividad tipo n [17, 20]. Por otra parte, en películas delgadas, también se ha investigado la influencia del dopaje con Co en sus propiedades de transporte. Como resultado de este dopaje, se ha observado un cambio de conductividad a tipo n para concentraciones $x > 10^{-3}$ ($\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$), evolucionando de semiconductor a metal a medida que aumenta su concentración [29]. Además, la movilidad de los portadores en las películas dopadas es mayor que en el caso de la pirita sin dopar, y su fotoconductividad aumenta con respecto a la pirita no dopada [60]. También se ha investigado la influencia de la temperatura de sulfuración en las propiedades de transporte de la pirita, observándose un incremento de los valores de la resistividad y del coeficiente Seebeck con la temperatura, además de una distribución de Co no homogénea a lo largo de la película, independientemente de la temperatura de sulfuración [61].

Por tanto, teniendo en cuenta la influencia del Co en las propiedades de la pirita, es importante profundizar en el conocimiento del proceso de dopado y su distribución, para optimizar así sus propiedades de transporte. Para ello se ha estudiado en detalle el mecanismo de dopaje de la pirita durante su proceso de formación, a partir de la sulfuración de bicapas Fe-Co.

Referencias

- 1.- R.T. Shuey. "Semiconductor Ore Minerals". Ed. Elsevier, Amsterdam 1975. Pp. 304-308.

- 2.- D.W. Bullett. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. **15** (1982) 6163-6174.
- 3.- M.S. Seehra, M.S. Jagadeesh. *AIP Conference Proceedings*. **70** (1981) 448-448.
- 4.- I.J. Ferrer, D.M. Nevskaya, C. de las Heras, C. Sánchez. *Solid State Communications*. **74** (1990) 913-916.
- 5.- S. Fiechter, M. Birkholz, A. Hartmann, P. Dulski, M. Giersig, H. Tributsch, R.J.D. Tilley. *Journal of Materials Research*. **7**, **7** (1992) 1829-1838.
- 6.- M. Birkholz. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **4**, **29** (1992) 6227-6240.
- 7.- J.B. Goodenough. *Journal of the Solid State Chemistry*. **5** (1972) 144-152.
- 8.- A. Sasaki. *Mineral Journal of Japan*. **1** (1955) 290-302.
- 9.- P.A. Hill, R. Green. *Economic Geology*. **57** (1962) 579-586.
- 10.- D.F. Pridmore, R.T. Shuey. *American Mineralogist*. **61** (1976) 248-259.
- 11.- J.C. Marinace. *Physical Review*. **96** (1954) 593-593.
- 12.- A.L. Echarri, C. Sánchez. *Solid State Communications*. **15** (1974) 827-831.
- 13.- J.G. Fleming. *Journal of Crystal Growth*. **92** (1988) 287-293.
- 14.- R.J. Bouchard. *Journal of Crystal Growth*. **2** (1968) 40-44.
- 15.- S. Fiechter, J. Mai, A. Ennaoui, W. Szacki. *Journal of Crystal Growth*. **78** (1986) 438-444.
- 16.- D. Siebert, J. Dahlem, S. Fiechter, A. Hartmann. *Zeitschrift für Naturforschung*. **44a** (1989) 59-66.
- 17.- Y. Tomm, R. Shieck, K. Ellmer, S. Fiechter. *Journal of Crystal Growth*. **146** (1995) 271-276.
- 18.- S.H. Chen, M.Y. Tsay, Y.S. Huang, J.T. Yu. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **6** (1994) 9211-9218.
- 19.- M. Birkholz, S. Fiechter, A. Hartmann, H. Tributsch. *Physical Review B*. **43** (1991) 11926-11936.
- 20.- S.W. Lehner, K.K. Savage, J.C. Ayers. *Journal of Crystal Growth*. **286** (2006) 306-317.

- 21.- G Willeke, O. Blenk, Ch. Kloc, E. Bucher. *Journal of Alloys & Compounds*. **178** (1992) 181-191.
- 22.- J. Luck, A. Hartmann, S. Fiechter. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*. **334** (1989) 441-446.
- 23.- G. Chatzitheodorou, S. Fiechter, M. Kunst, J. Luck, H. Tributsch. *Materials Research Bulletin*. **23** (1988) 1261-1271.
- 24.- C. Höpfner, A. Ennaoui, D. Lichtenberger, M. Birkholz, G. Smestad, S. Fiechter, H. Tributsch; 10th European Photovoltaic Conference, Lisboa 1991, Abs. 3A.20.
- 25.- K. Ellmer, D. Lichtenberger, A. Ennaoui, C. Höpfner, S. Fiechter, H. Tributsch. 23rd Photovoltaic Specialists Conference, Mayo, 1993.
- 26.- C. Höpfner, B. Thomas, K. Ellmer, B. Nippe, M. Müller, H. Kerkow, A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conf. April 1994.
- 27.- C. Höpfner, K. Ellmer, A. Ennaoui, C. Pettenkofer, S. Fiechter, H. Tributsch. *Journal of Crystal Growth*. **151** (1995) 325-334.
- 28.- B. Thomas, C. Höpfner, K. Ellmer, S. Fiechter, H. Tributsch. *Journal of Crystal Growth*. **146** (1995) 630-635.
- 29.- J. Oertel, K. Ellmer, W. Böhne, J. Röhrich, H. Tributsch. *Journal of Crystal Growth*. **198/199** (1999) 1205-1210.
- 30.- B. Meester, L. Reijnen, A. Goossens, J. Schoonman. *Journal de Physique IV*. **9, Pr8** (1999) 613-620.
- 31.- N. Takahashi, T. Sawada, T. Nakamura, T. Nakamura, Y. Momose. *Journal of Materials Science Letters*. **19** (2000) 2223-2224.
- 32.- L. Reijnen, B. Meester, A. Goossens, J. Schoonman. *Journal of The Electrochemical Society*. **147** (2000) 1803-1806.
- 33.- S. Bausch, B. Sailer, H. Keppner, G. Willeke, E. Bucher, G. Frommeyer. *Applied Physics Letters*. **57** (1990) 25-27.
- 34.- I.J. Ferrer, C. Sánchez. *Journal of Applied Physics*. **70** (1991) 2641-2647.

- 35.- G. Pimenta, V. Schröder W. Kautek. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*. **95** (1991) 1470-1475.
- 36.- L. Meng, M.S. Liu. *Materials Science & Engineering B*. **60** (1999) 168-172.
- 37.- L. Meng, J.P. Tu, M.S. Liu. *Materials Letters*. **38** (1999) 103-107.
- 38.- L. Meng, Y.H. Liu, W. Huang. *Materials Science & Engineering B*. **90** (2002) 84-89.
- 39.- M. Hamdadou, A. Khelil, J.C. Bernede. *Materials Chemistry and Physics*. **78** (2003) 591-601.
- 40.- L. Meng, Y.H. Liu, L.Tian. *Materials Research Bulletin*. **38** (2003) 941-948.
- 41.- D. Wan, Y. Wang, B. Wang, Ch. Ma, H. Sun, L. Wei. *Journal of Crystal Growth*. **253** (2003) 230-238.
- 42.- Y.H. Liu, L- Meng, L- Zhang. *Thin solid films*. **479** (2005) 83-88.
- 43.- G. Smestad, A. Da Silva, H. Tributsch, S. Fiechter, M.Kunst, N. Mezziani, M. Birkholz. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **18** (1989) 299-313.
- 44.- A.K. Raturi, L. Ndjeli, K. Rabah. *Renewable Energy*. **11** (1997) 191-195.
- 45.- A. Yamamoto, M. Nakamura, A. Seki, E.L. Li, A. Hashimoto, S. Nakamura. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*. **75** (2003) 451-456.
- 46.- S.S. Seehra, P.A. Montano, M.S. Seehra. *Journal of Materials Science*. **14** (1979) 2761-2763.
- 47.- V.P. Gupta, K. Chandra, V.K. Srivastava. *Journal of Materials Science Letters*. **5** (1986) 165-167.
- 48.- C. de las Heras, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *Applied Surface Science*. **50** (1991) 505-509.
- 49.- S. Nikzad, W.F. Calaway, M.J. Pellin, C.E. Young, D.M. Gruen. *Surface Chemistry and Beam Solid Interactions – MRS Symposium Proceedings*. **201** (1991) 93-98.
- 50.- M. Birkholz, D. Lichtenberger, C. Höpfner, S. Fiechter. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **27** (1992) 243-251.
- 51.- G. Willeke, R. Dasbach, B. Sailer, E. Bucher. *Thin Solid Films*. **213** (1992) 271-276.

- 52.- D. Lichtenberger, K. Ellmer, R. Schieck, S. Fiechter. *Applied Surface Science*. **70/71** (1993) 583-587.
- 53.- G. Smestad, A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, W.K. Hofmann, M. Birkholz. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **20** (1990) 149-165.
- 54.- B. Ouertani, J. Ouerfelli, M. Saadoun, B. Bassäis, M. Hajji, M. Kanzari, H. Ezzouia, N. Hamdadou, J.C. Bernède. *Materials Letters*. **59** (2005) 734-739.
- 55.- A. Gomes, J.R. Ares, I.J. Ferrer, M.I. da Silva Pereira, C.R. Sánchez. *Materials Research Bulletin*. **38** (2003) 1123-1133.
- 56.- N. Takahashi, Y. Nakatani, T. Yatomi, T. Nakamura. *Chemistry of Materials*. **15**, **9** (2003) 1763-1765.
- 57.- I.J. Ferrer, F. Caballero, C. de las Heras, C. Sánchez. *Solid State Communications*. **89** (1994) 349-352.
- 58.- I.J. Ferrer, J.R. Ares, C. R. Sánchez. *Solid State Phenomena*. **80-81** (2001) 281-286.
- 59.- J.R. Ares, A. Pascual, P. Díaz-Chao, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **87** (2005) 575-582.
- 60.- B. Thomas, K. Ellmer, W. Bohne, J. Röhrich, M. Kunst, H. Tributsch. *Solid State Communications*. **111** (1999) 235-240.
- 61.- P. Díaz-Chao, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *Thin Solid Films*. **516** (2008) 7116-7119.
- 62.- I.J. Ferrer, C. de las Heras, C. Sánchez. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **7** (1995) 2115-2121.
- 63.- K. Büker, S. Fiechter, V. Eyert, H. Tributsch. *Journal of The Electrochemical Society*. **146** (1999) 261-265.

Capítulo 4

Pirita: Resultados Experimentales

1. Estudio previo

En el estudio propuesto del dopaje de FeS_2 con Co durante su proceso de formación a partir de bicapas Fe-Co, surgen al menos tres variables a tener en cuenta: la proporción Fe-Co, la temperatura de sulfuración y el tiempo de sulfuración. Los resultados experimentales expuestos en esta parte de este trabajo de tesis se centran en el análisis del proceso de sulfuración para un valor concreto de cada una de estas variables. La elección de estos valores se ha realizado siguiendo un estudio previo que se detalla a continuación.

El primer paso en la preparación de cualquier experimento de sulfuración es el depósito de las películas delgadas metálicas. Por esta razón, se tomó la proporción Fe-Co como primera variable a determinar. Para ello se prepararon cinco series de muestras con diferentes relaciones atómicas nominales Fe/Co: 0.8, 1.1, 1.6, 2.3 y 4.0. En esta preparación se mantuvo un espesor constante de Fe de $d_{\text{Fe}} = 85$ nm, variando únicamente el espesor de Co ($d_{\text{Co}} = 105$ nm, 70 nm, 50 nm, 35 nm y 20 nm, respectivamente). Una vez preparadas las cinco series, se sometieron a los correspondientes procesos de sulfuración en el sistema auxiliar de sulfuración (Capítulo 2, pag. 25), variando la temperatura entre 523 K y 773 K y durante un tiempo de 20 horas. Como resultado de estas sulfuraciones se observó que las películas preparadas con una relación at. $\text{Fe/Co} \leq 2.3$ sufrían un fuerte deterioro, siendo únicamente las películas de la serie de menor cantidad de Co las que presentaban una buena adherencia. Este estudio preliminar llevó a la conclusión de utilizar muestras con bajo contenido en Co, es decir, $d_{\text{Fe}} \sim 85$ nm y $d_{\text{Co}} \sim 20$ nm con una relación at. nominal $\text{Fe/Co} \sim 4$.

Para la elección de la temperatura de sulfuración se utilizó el sistema de sulfuración principal, equipado para la toma de medidas de transporte durante el proceso. En este sistema se dispone de un horno para la temperatura de azufre y otro para la temperatura de la muestra. Para la elección de la combinación de temperaturas adecuada se escogieron dos temperaturas de la fuente de azufre, $T_A = 423\text{ K}$ y 523 K , y tres de la temperatura de la muestra, $T_M = 523\text{ K}$, 573 K y 623 K . De esta forma, combinando estos valores se tienen seis sulfuraciones que cubren una parte importante del rango de trabajo del sistema de sulfuración ($T_A < 573\text{ K}$ y $T_M < 673\text{ K}$). Lamentablemente, como se ha explicado en el Capítulo-2, algunos materiales nuevos introducidos en el sistema de sulfuración dieron muestras evidentes de degradación, contrariamente a lo mostrado en las especificaciones facilitadas por la casa comercial. Este suceso limitó el rango de temperaturas del horno de azufre a temperaturas $T_A < 473\text{ K}$, por lo que las sulfuraciones se realizaron a una temperatura del horno de azufre de $T_A = 423\text{ K}$ y tres temperaturas de muestra. De estos tres experimentos, el realizado a la temperatura más baja ($T_M = 523\text{ K}$) resultó extraordinariamente lento, con una duración superior a 7 días y mostrando una cristalización pobre. Las películas preparadas a alta temperatura ($T_M = 623\text{ K}$), por otro lado, presentaron una mala adherencia en la mayoría de los casos, no siendo controlable el estado final de las mismas. Por último, el proceso llevado a cabo a una temperatura de $T_M = 573\text{ K}$ se realizó con éxito, mostrando las películas una cristalización y morfología adecuadas para el estudio detallado del proceso de sulfuración. Dado que en este sistema se puede hacer el seguimiento de las propiedades eléctricas del compuesto, se puede determinar con cierta seguridad el momento de finalización del proceso por la evolución de las magnitudes medidas. Concretamente en las condiciones de $T_M = 573\text{ K}$ y $T_A = 423\text{ K}$, el proceso completo tomó una duración aproximada de 25 horas.

Por lo tanto, el estudio previo llevado a cabo ha conducido a la elección de tres variables importantes en la preparación de las películas de pirita dopada con Co:

- Proporción de Fe/Co~4, con espesores de Fe de ~85 nm y de Co de ~20 nm.
- Temperaturas de sulfuración de $T_M = 573\text{ K}$ y $T_A = 423\text{ K}$
- Duración total del proceso de ~25 horas.

2. Proceso de sulfuración

Generalmente la formación de sulfuros metálicos se produce a través de un proceso complejo que puede involucrar la formación y cristalización de fases intermedias. La evolución de dicho proceso, puede seguirse a través de medidas eléctricas, registrando el cambio producido tanto en la resistencia eléctrica como en el coeficiente termoeléctrico de la película, que dibujan una curva en la que se pone de manifiesto las diferentes etapas existentes en el proceso de formación.

Estudios precedentes muestran que la formación de pirita a partir de la sulfuración de películas delgadas de hierro, es un proceso complejo que puede involucrar la formación de fases intermedias [1, 2]. En este trabajo, para investigar el proceso de formación y dopaje de pirita por sulfuración directa de bicapas Fe-Co, se ha realizado el registro in-situ de las propiedades de transporte de las bicapas (resistencia eléctrica (R) y coeficiente Seebeck (S)).

El proceso de sulfuración se realiza con una rampa de calentamiento de temperatura de la muestra (T_M) de 100 K/h hasta alcanzar $T_M = 573$ K, y de 45 K/h para la temperatura del horno de azufre (T_A), hasta $T_A = 423$ K. Al finalizar la sulfuración, el enfriamiento del sistema se realiza con una rampa de 60 K/h, que se ralentiza espontáneamente de forma gradual por debajo de $T_M \sim 425$ K.

2.1 Proceso de sulfuración de bicapas de Fe sobre Co

En general, el proceso de sulfuración de una bicapa de Fe sobre Co se puede dividir en dos partes (Figura 4.1): En la parte inicial del proceso se realiza el calentamiento de los hornos, de la fuente de azufre y de la muestra, estando esta última en atmósfera libre de azufre. Durante este lapso, R_N (resistencia normalizada al valor inicial) aumenta con la temperatura, como corresponde al calentamiento de los metales, tras lo que se produce un recocido de las muestras que implica el descenso tanto de la resistencia eléctrica como del coeficiente Seebeck, que llega a valores negativos ($S \sim -4 \mu\text{V/K}$). Una vez T_M alcanza su valor máximo, tanto R_N como S continúan descendiendo, aunque más suavemente. (Figura 4.2a).

En la segunda parte, una vez que ambos hornos han alcanzado su valor máximo, se procede a la liberación del azufre ($t = 5.26$ horas), comenzando así el proceso de sulfuración propiamente dicho. Al entrar el azufre en contacto con la capa de hierro se

produce una subida inicial rápida de R_N , aunque de pequeña magnitud, mientras el coeficiente Seebeck sufre un descenso hacia valores más negativos. Seguidamente, el aumento de la resistencia se ralentiza, coincidiendo con un cambio de tendencia de S , que dibuja un mínimo en un valor de $S \sim -13 \mu\text{V/K}$ y comienza a crecer (Figura 4.2b).

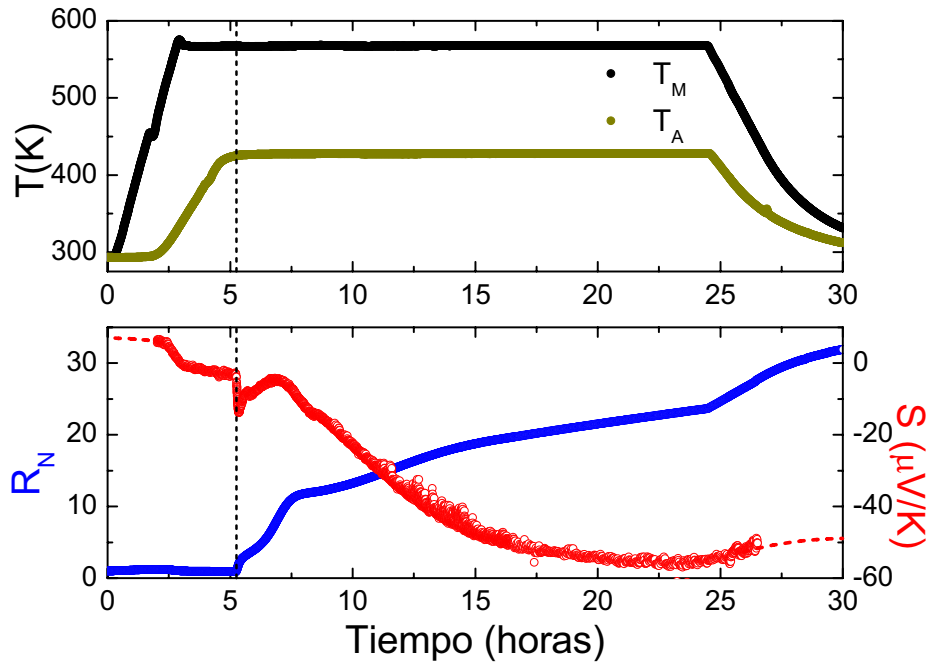


Figura 4.1.- Proceso completo de sulfuración de una bicapa Fe-Co, con la evolución de las propiedades de transporte durante la transformación. Las líneas verticales indican el comienzo del proceso de sulfuración.

A continuación, la evolución de R_N vuelve a acelerarse para dibujar otro aumento hasta un valor de $R_N \sim 12$. Al principio de esta nueva etapa el coeficiente S continúa aumentando, aunque sin llegar a alcanzar valores positivos ($S \sim -5 \mu\text{V/K}$), cambiando nuevamente de tendencia aproximadamente al tiempo que R_N aumenta con su máxima pendiente. El S en este momento empieza a descender hacia valores más negativos, llegando a $S \sim -15 \mu\text{V/K}$ al final de la presente etapa (Figura 4.2c). Tras esta tercera etapa, con $t \sim 8$ horas, se inicia la última etapa, en la que la resistencia aumenta hasta $R_N \sim 24$ y el coeficiente Seebeck desciende hasta un valor de $S \sim -55 \mu\text{V/K}$ (Figura 4.2d). Una vez alcanzado un valor aproximadamente constante de S , y una pendiente $R_N = f(t)$ también constante ($t = 25$ horas) el sistema se enfría. Durante el enfriamiento (Figura 4.2e) la resistencia eléctrica aumenta de forma aproximadamente lineal, mientras que el S tiende a valores algo menos negativos.

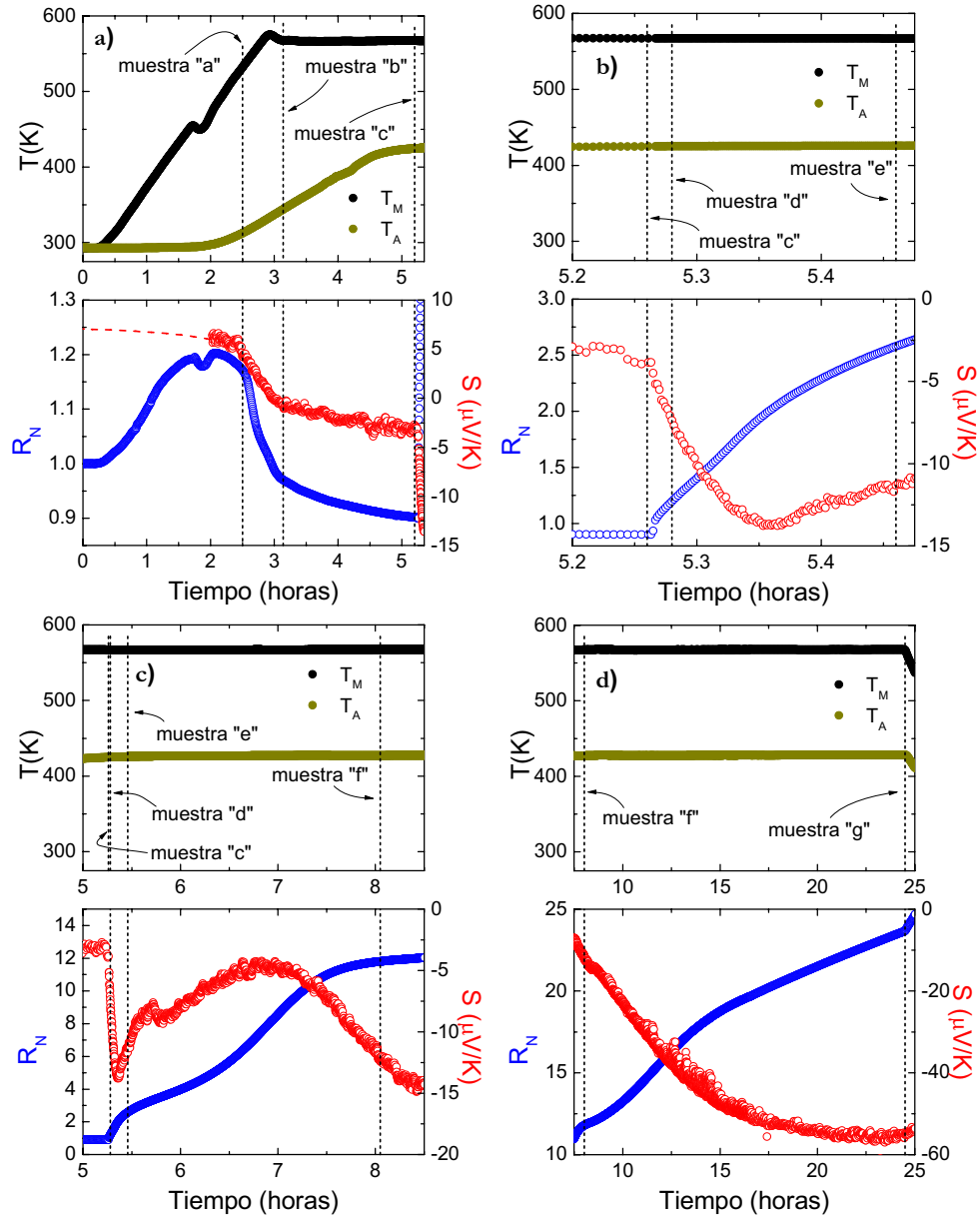


Figura 4.2.- Evolución de las propiedades de transporte durante el proceso de sulfuración de una bicapa Fe-Co, a) en la parte inicial del proceso antes de liberar el vapor de azufre, b) en las primeras dos etapas de sulfuración, c) en la tercera etapa del proceso de sulfuración, d) en la última etapa de la sulfuración, e) (ver página siguiente).

La ruptura de la ampolla de azufre sucede justo después de la muestra "c" ($t = 5.26$ horas).

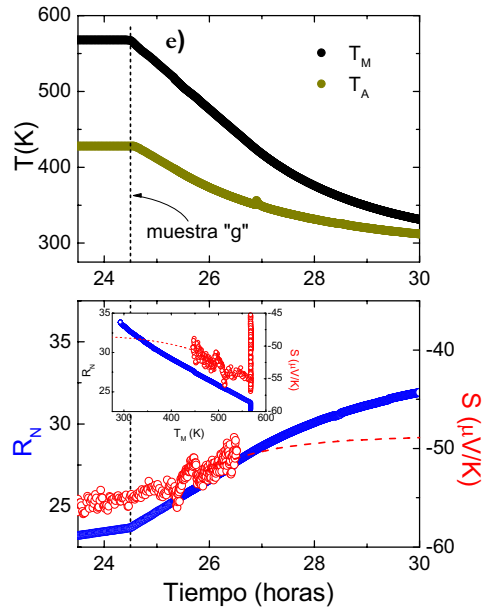


Figura 4.2.- a), b), c), d) (ver página anterior), e) evolución de las propiedades de transporte durante el proceso de sulfuración de una bicapa Fe-Co, en el enfriamiento del sistema, la figura de detalle muestra el comportamiento de R_N y S respecto a T_M .

Con el fin de conocer los procesos que suceden a lo largo de la sulfuración, se ha llevado a cabo un templado de las muestras al final de cada una de las etapas, de forma que las propiedades de la película en ese punto del proceso de sulfuración pudiesen ser investigadas ex-situ a temperatura ambiente. Los puntos de templado del sistema están indicados en las figuras 4.2a a 4.2e con líneas verticales discontinuas.

Dado que el sistema experimental utilizado en esta tesis doctoral es similar al utilizado por A. Pascual en su estudio de la formación de pirita por sulfuración de películas delgadas de Fe, los resultados de la misma podrían considerarse como referencia en el estudio de la formación y dopaje de la pirita. No obstante, las modificaciones realizadas en el sistema de liberación de azufre (ver Capítulo 2, pag. 23) implican variaciones en el procedimiento experimental que marcan diferencias en el proceso de sulfuración. Por un lado, este sistema permite que el proceso de sulfuración transcurra en su totalidad a temperatura y presión constantes, al contrario del caso de A. Pascual, en cuyo experimento el vapor de azufre está en contacto con la película de Fe en todo momento, comenzando la reacción entre ambos en condiciones no controladas. Sin embargo, en el nuevo sistema el calentamiento inicial de la muestra sucede bajo una

atmósfera residual libre de azufre. Por este motivo, también se ha llevado a cabo la sulfuración de una película de Fe (Figura 4.3) en iguales condiciones que las utilizadas para la sulfuración de las bicapas.

2.2 Proceso de sulfuración de películas de Fe

Igual que sucedió en la sulfuración de la película de Fe-Co, el proceso se divide en dos partes. La primera involucra el calentamiento de los dos hornos, muestra y fuente de azufre, y se realiza en atmósfera libre de azufre. La evolución de R_N es similar a la de la bicapa, con una subida inicial con la temperatura, seguido de un descenso debido a la aniquilación de defectos de red. El coeficiente Seebeck, por su parte, también sigue un comportamiento similar al mostrado por la bicapa, aunque en este caso el descenso de S es menor, llegando a valores $S \sim 4 \mu\text{V/K}$. Además, una vez alcanzada la temperatura máxima de la muestra, el descenso tanto de R_N como de S se detiene, y se observa una ligera subida, probablemente debida a una oxidación superficial (Figura 4.4a).

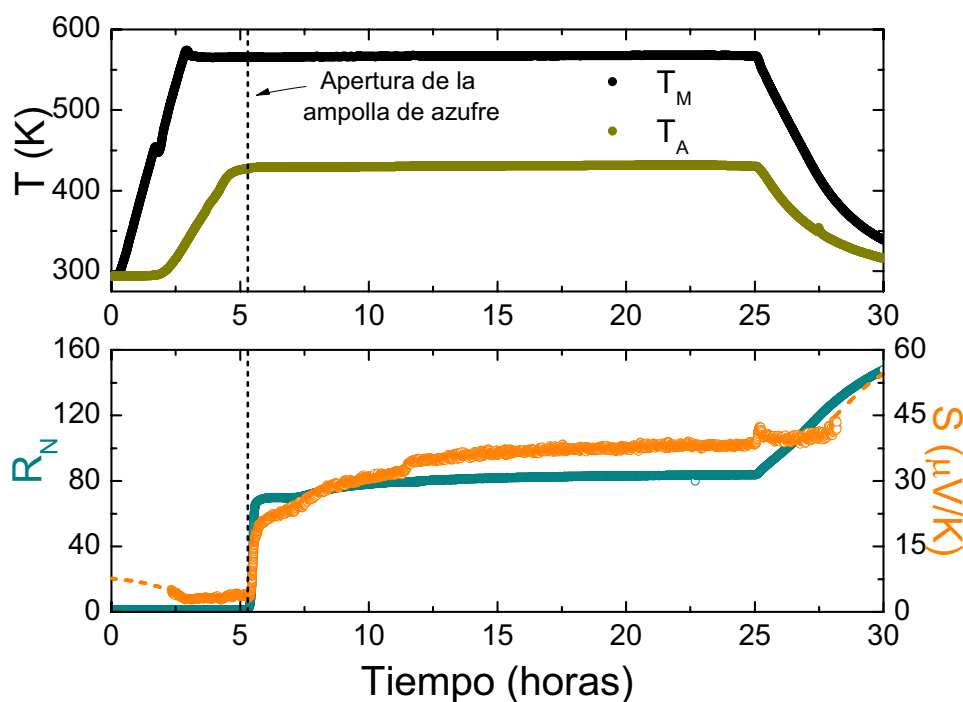


Figura 4.3.- Proceso completo de sulfuración de una película de Fe, con la evolución de las propiedades de transporte durante la transformación. Las líneas verticales muestran la apertura de la ampolla de azufre.

Una vez T_M y T_A han alcanzado su valor máximo se libera el azufre para dar comienzo al proceso de sulfuración. El comportamiento de R_N en los primeros momentos es igual que el mostrado en la sulfuración de la bicapa, mientras en S apenas se aprecia una ligera tendencia descendente (ver figura de detalle en la figura 4.4b). Tras la subida inicial, se suaviza el aumento, y después se acelera progresivamente hasta alcanzar un valor de $R_N \sim 70$. Simultáneamente, el coeficiente Seebeck aumenta hasta $S \sim 20 \mu V/K$. Si comparamos las evoluciones iniciales de la resistencia en la sulfuración de la bicapa Fe-Co y la de la película de Fe, encontramos una clara correspondencia entre la subida inicial y su continuación, aunque en el caso de la bicapa se haya producido en menor magnitud.

Una vez alcanzados estos valores, 0.5 horas después de abrir la fuente de azufre ($t \sim 5.75$ horas), tanto R_N como S permanecen casi constantes durante las siguientes 2 horas (hasta $t \sim 7.5$ horas), a diferencia de lo que se observa en el proceso de sulfuración de las bicapas para el mismo intervalo de tiempos (desde el comienzo de la sulfuración hasta $t \sim 8$ horas, Figura 4b). A continuación, en $t = 7.5$ horas, la resistencia y el coeficiente Seebeck inician la última etapa en la que ambos aumentan hasta un valor final de $R_N \sim 83$ y $S \sim 38 \mu V/K$ a una temperatura de muestra de $T_M \sim 570$ K (Figura 4c). Aunque el coeficiente Seebeck presenta una irregularidad a mitad de la subida ($t \sim 12$ horas), esto no es más que un artefacto del sistema experimental y no responde a variaciones producidas en la muestra. Por último, durante el enfriamiento del sistema, R_N y S aumentan al disminuir la temperatura (Figura 4.4d).

3. Caracterización

3.1 Estructura

Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados obtenidos de las medidas de DRX se muestran en la Figura 4.5 agrupados en dos bloques: antes y después de la liberación del vapor de azufre. En las primeras (Figura 4.5b), además de la difracción de Fe, se observa la aparición de óxido Fe_3O_4 , cuya difracción se hace más intensa a medida que avanza el proceso siendo en la muestra “c” donde se presenta con más intensidad. El parámetro de red del Fe en estas muestras ($a = 2.862 \text{ \AA}$) aparece contraído respecto al valor del patrón de Fe ($a = 2.8664 \text{ \AA}$ [3]).

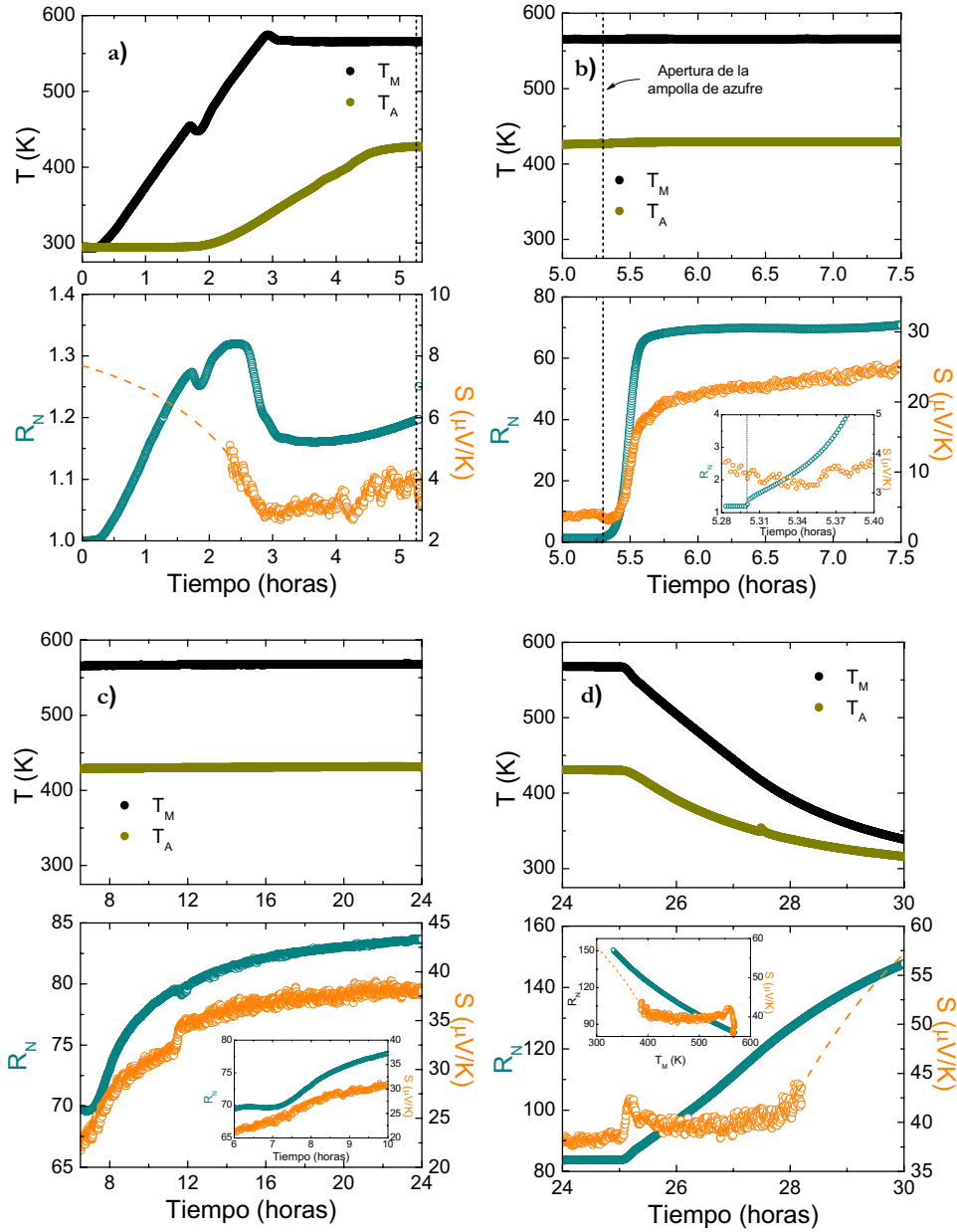


Figura 4.4.- Evolución de las propiedades de transporte durante el proceso de sulfuración de una película de Fe, a) en la parte inicial del proceso, antes de liberar el vapor de azufre; b) en las primeras dos etapas de la sulfuración, la figura de detalle muestra la primera etapa, en los primeros momentos de la liberación del vapor de azufre; c) en la tercera y última etapa del proceso de sulfuración, la figura de detalle muestra el inicio de esta etapa; d) en el enfriamiento del sistema, la figura de detalle muestra el comportamiento de R_N y S respecto a T_M . Las líneas verticales indican el momento de la apertura de la ampolla de azufre.

En el segundo grupo de muestras, una vez liberado el vapor de azufre (Figura 4.5a), el máximo de difracción correspondiente al Fe se desplaza hacia ángulos mayores, coincidiendo con la posición de aleaciones del tipo Fe_xCo_y , que se encuentran tanto más desplazadas cuanto mayor es la cantidad de Co [4]. El desplazamiento del máximo de difracción de Fe se aprecia claramente en la figura 4.6. La presencia de metal en la película, ya sea el Fe inicial o una aleación posteriormente formada, casi desaparece al final de la tercera etapa de sulfuración (muestra “f”), quedando sólo un rastro como se aprecia en la figura 4.5a. La formación de FeS_2 se observa desde la primera etapa (muestra “a”), que coexiste además con las fases Fe_xCo_y y Fe_3O_4 . Como se aprecia en la figura 4.6, el óxido formado inicialmente durante el calentamiento de los hornos permanece constante en las películas durante todo el proceso, disminuyendo una vez que la aleación ha desaparecido (muestra “f”). Por último, al final de la cuarta etapa, el óxido está prácticamente agotado, quedando la pirita como única fase cristalizada (muestra “g”).

La tabla 4.1 resume los datos estructurales de las películas obtenidos del análisis de los difractogramas. La evolución del parámetro de red de la pirita a lo largo del proceso muestra una expansión de la red a medida que avanza el proceso. Simultáneamente, se observa una reducción de su microtensión desde 1.30 hasta 0.88, lo que puede estar ligado a la reducción en el tamaño de cristalito. De hecho, el aumento de la temperatura de sulfuración produce un aumento mucho menor del tamaño de cristalito en películas de pirita dopada con Co que en películas de pirita sin dopar [5]. En la figura 4.7 se muestra la comparación entre la película de Fe sulfurada y la muestra “g”, ambas preparadas en las mismas condiciones de sulfuración. En la película de Fe sulfurada se aprecia una mayor cantidad de material cristalino (máximos de difracción más intensos), debida posiblemente a la disminución de la microtensión, así como la expansión de la red de la pirita.

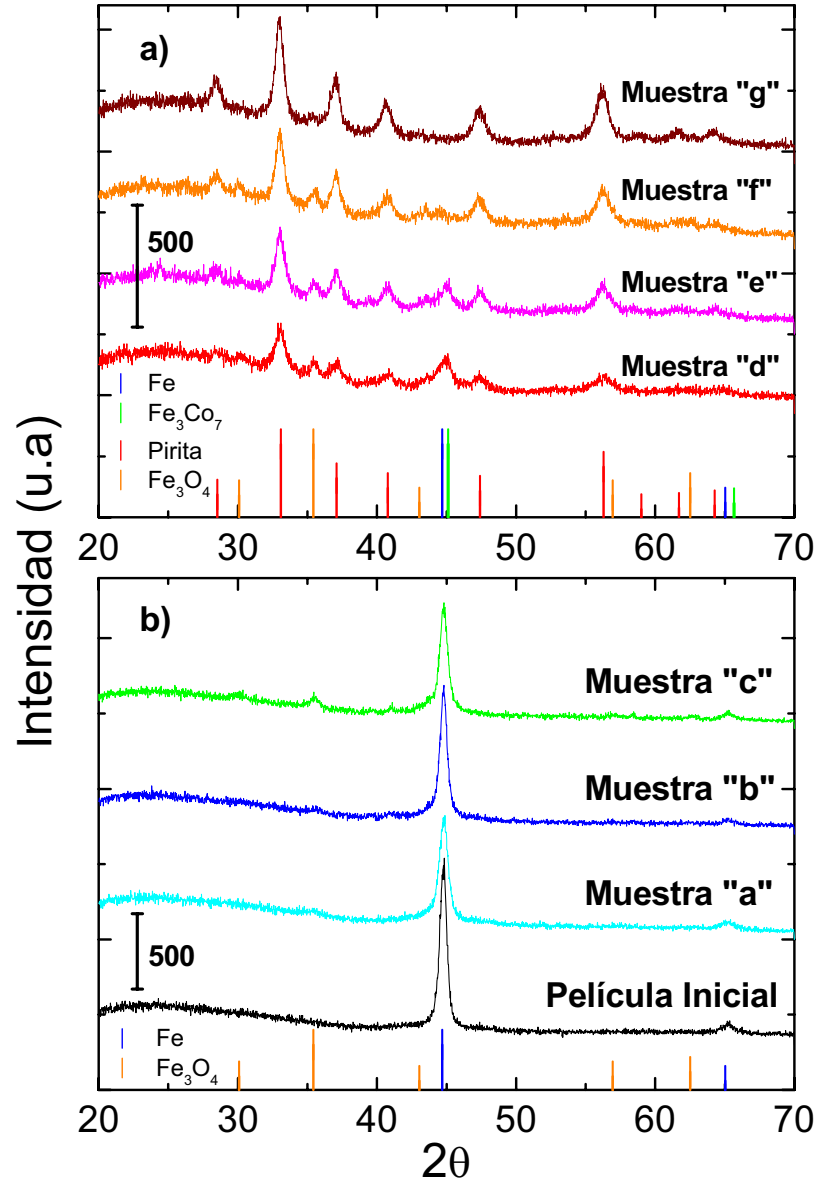


Figura 4.5.- Medidas de difracción de rayos X realizadas en las muestras obtenidas a) en atmósfera de azufre (muestras "d", "e", "f" y "g") y b) en atmósfera libre de vapor de azufre (muestras "inicial", "a", "b" y "c").

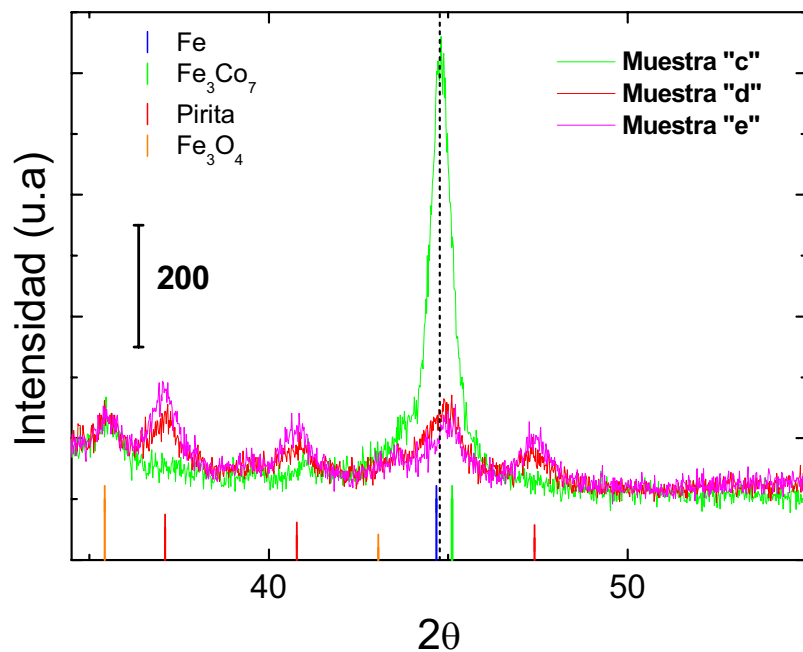


Figura 4.6.- Comparación entre las muestras "c" (antes de la liberación del vapor de azufre) y "d" y "e" (después de la liberación del vapor de azufre), en la que se aprecia el desplazamiento del máximo de difracción del Fe, correspondiendo con un enriquecimiento en Co.

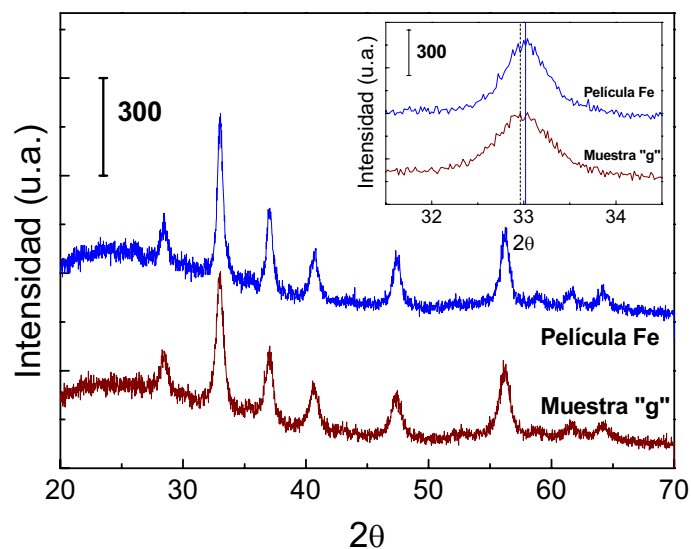


Figura 4.7.- Comparación de una película de Fe y una bicapa de Fe sobre Co sulfuradas en las mismas condiciones y durante tiempos iguales. La figura de detalle muestra el desplazamiento del máximo de difracción correspondiente al plano (2,0,0).

Muestra	Fases	Parámetro de red (Å) (± 0.003)	Cristalito (nm) (± 30)	ε (%) (± 0.07)
“Inicial”	Fe + Co*	2.863	264	0.44
“a”	Fe ₃ O ₄ + Fe + Co*	2.862	184	0.60
“b”	Fe ₃ O ₄ + Fe + Co*	2.862	304	0.46
“c”	Fe ₃ O ₄ + Fe + Co*	2.861	220	0.50
“d”	Co-FeS₂ +Fe ₃ O ₄ +Fe _x Co _y	5.421	239	1.30
“e”	Co-FeS₂ +Fe ₃ O ₄ +Fe _x Co _y	5.423	305	1.05
“f”	Co-FeS₂ +Fe ₃ O ₄	5.426	191	0.88
“g”	Co-FeS₂	5.431	186	0.88
Fe	FeS₂	5.421	160	0.47

Tabla 4.1.- Caracterización estructural obtenida de las medidas de DRX. Los datos del parámetro de red, tamaño de cristalito y microtensión (ε) se refieren a la fase principal de la película (marcada en negrita). * Fase no observada en los difractogramas de DRX.

3.2 Morfología

Perfilometría (medida de espesores, rugosidad)

La medida de los espesores de las bicapas Fe-Co recién evaporadas se ha realizado por perfilometría, dando un valor medio del espesor total de $d = (102 \pm 10)$ nm, y una rugosidad media de $R_a = (1.9 \pm 0.6)$ nm. Los espesores individuales de Fe y Co se han obtenido de películas de referencia, presentando un valor medio de $d_{Fe} = (81 \pm 8)$ nm y $d_{Co} = (21 \pm 3)$ nm, respectivamente. Los valores de los incrementos de espesor de las bicapas al final de cada etapa se dan como incremento relativo respecto al valor del espesor inicial de cada una de ellas.

De esta forma, la muestra “a”, obtenida durante el calentamiento de los hornos, antes del descenso de la resistencia eléctrica, muestra un espesor final de (107 ± 10) nm, que supone un incremento de $\Delta d = 1.02$. Las muestras “b” y “c”, por el contrario, con espesores $d = (97 \pm 10)$ nm y $d = (102 \pm 10)$ nm, presentan una reducción de $\Delta d = 0.99$ y $\Delta d = 0.98$, respectivamente. Esta reducción, al igual que sucede con la

resistencia eléctrica, probablemente responda al recocido que se produce en las películas durante su calentamiento y a pesar de la aparición del óxido.

Una vez se libera el azufre, el espesor de las muestras va aumentando debido al crecimiento de la capa de pirita. La muestra “d”, obtenida al final de la primera etapa de sulfuración, presenta un espesor final de $d = (198 \pm 20)$ nm con un incremento de $\Delta d = 2.03$. La muestra “e” obtenida poco después, al final de la siguiente etapa, da como resultado $d = (215 \pm 20)$ nm y $\Delta d = 2.07$, que es ligeramente superior al obtenido para la muestra “d”. Estos valores muestran un crecimiento inicial de la película muy rápido, si tenemos en cuenta que la duración de la primera etapa es de apenas unos minutos. La muestra “f”, correspondiente al final de la tercera etapa de sulfuración, presenta un espesor de $d = (248 \pm 25)$ nm, con un incremento de $\Delta d = 2.42$ respecto de su valor inicial. Por último, la muestra “g” obtenida al final del proceso tiene un espesor $d = (312 \pm 30)$ nm y un incremento de $\Delta d = 2.74$.

Teniendo en cuenta que la formación de pirita en lámina delgada implica un incremento de espesor teórico de $\Delta d = 3.3$ [1], el resultado obtenido para la muestra “g” indica que, aunque los resultados de DRX muestren la pirita como única fase cristalizada, puede que no todo el Fe y el Co hayan formado pirita, estando tan solo el ~ 85 % del Fe y/o del Co inicial convertido en pirita.

3.3 Composición

Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

Las medidas de composición de las bicapas obtenidas por EDX permiten estimar la relación atómica entre los elementos que componen cada una de las muestras. Sin embargo, estas relaciones dan un valor promedio en toda la película, de modo que no se podrá obtener información de cada una de las fases existentes. Por esta razón, los datos más significativos de la tabla 4.2 son los correspondientes a la muestra “g”, por ser la única que presenta una sola fase cristalizada. No obstante, los resultados de las relaciones atómicas $S/(Fe + Co)$ y S/Fe para esta muestra no permiten obtener una conclusión clara del estado de la película. En cualquier caso, los resultados de EDX sirven para corroborar los datos de estequiometría de las películas obtenidos por las técnicas de haces de iones, RBS y ERDA, que se exponen en la siguiente sección, y cuyos resultados de la relación $S/(Fe+Co)$, avanzados en la tabla 4.2, son perfectamente coincidentes dentro del margen de error. Las medidas de EDX

realizadas en las muestras obtenidas han sido realizadas a una energía incidente de 15keV, cuantificando los elementos en sus correspondientes líneas L.

Muestra	%S	%Fe	%Co	Fe/Co EDX	S/Fe EDX	S/(Fe+Co) EDX	S/(Fe+Co) RBS
Inicial	--	10.7	2.2	4.9 ± 0.8	--	--	--
“a”	--	9.7	2.0	4.9 ± 0.9	--	--	--
“b”	--	9.5	1.9	5.1 ± 0.9	--	--	--
“c”	--	10.0	2.1	4.9 ± 0.9	--	--	--
“d”	9.7	12.5	2.3	5.3 ± 0.8	0.78 ± 0.05	0.65 ± 0.05	0.69 ± 0.07
“e”	13.7	13.7	2.8	4.9 ± 0.7	1.00 ± 0.05	0.83 ± 0.05	0.85 ± 0.08
“f”	15.9	12.7	2.4	5.3 ± 0.8	1.25 ± 0.05	1.05 ± 0.07	1.1 ± 0.1
“g”	28.7	13.6	2.7	5.2 ± 0.8	2.11 ± 0.05	1.76 ± 0.09	1.8 ± 0.2
Fe	23.8	12.6	--	--	1.88 ± 0.07	--	1.9 ± 0.2 (S/Fe)

Tabla 4.2.- Resultados de la composición de las películas obtenidos de los análisis de EDX y RBS/ERDA.

Técnicas de haces de iones (RBS, ERDA)

La caracterización de las propiedades de composición de las muestras se completa con la medida de perfiles de composición en profundidad. Para ello se han utilizado las técnicas de haces de iones RBS y ERDA. Las simulaciones obtenidas del análisis de resultados de ambas técnicas están representadas junto a los datos experimentales en las figuras 4.8 y 4.9. Conviene recordar que RBS y ERDA son técnicas complementarias, y el análisis de las medidas obtenidas se realiza de forma que la descripción de la composición de una película debe servir para ajustar los resultados de las medidas de ambas técnicas simultáneamente. Las descripciones que finalmente ajustan los datos de cada una de las muestras preparadas se muestran en la figura 4.10.

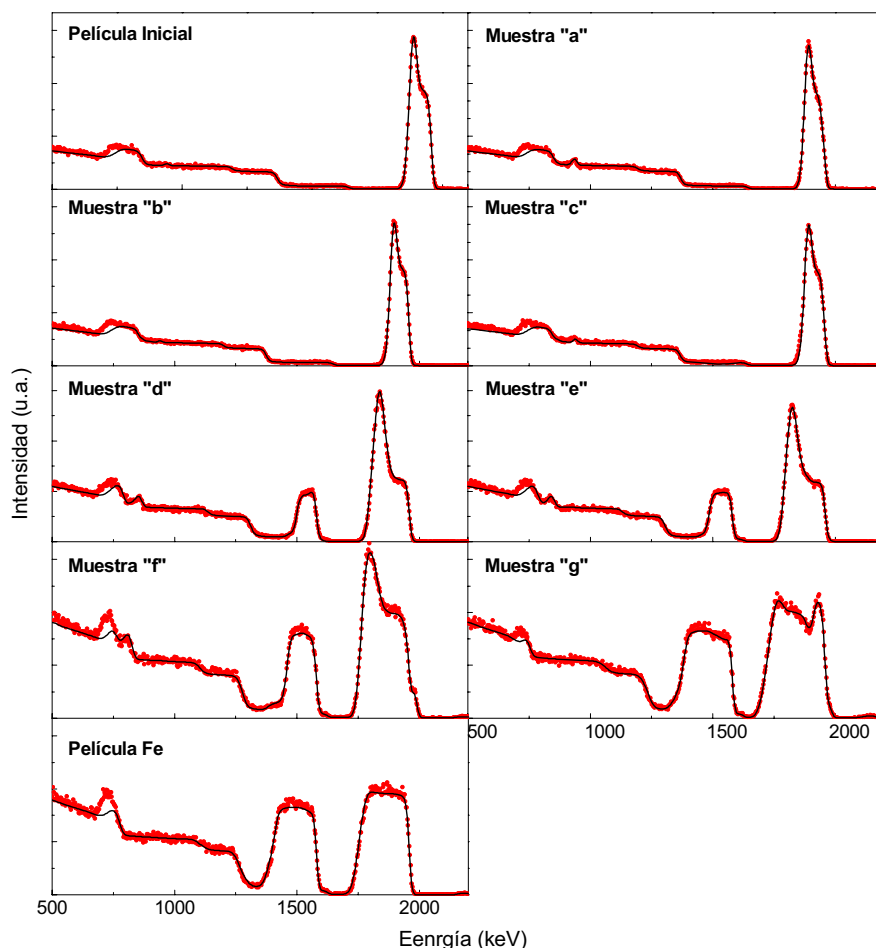


Figura 4.8.- Resultados experimentales de las medidas de RBS en cada una de las muestras preparadas. La línea continua representa la simulación de ajuste realizada para cada caso.

En las muestras correspondientes a la parte inicial del proceso, antes de entrar en contacto con el vapor de azufre (“inicial”, “a”, “b” y “c”), es decir, recocidas, destacan dos aspectos. Por un lado, se observa la aparición de oxígeno en las películas tanto en la superficie como en la intercara Fe-Co. Es lógico pensar que el oxígeno observado se encuentre formando el óxido observado por DRX, donde el situado en la superficie es debido a la reacción del Fe con la atmósfera, mientras que en el caso de la intercara el oxígeno debe provenir de la superficie del sustrato, como se observa en el desplazamiento producido en la concentración de O desde la intercara Co-sustrato

hacia la intercara Fe-Co entre las muestras “inicial” y “a”-“c”. Otro aspecto importante es que el Fe y el Co permanecen esencialmente separados durante toda esta primera parte del proceso (recocido), incluso a la temperatura máxima de $T = 570$ K.

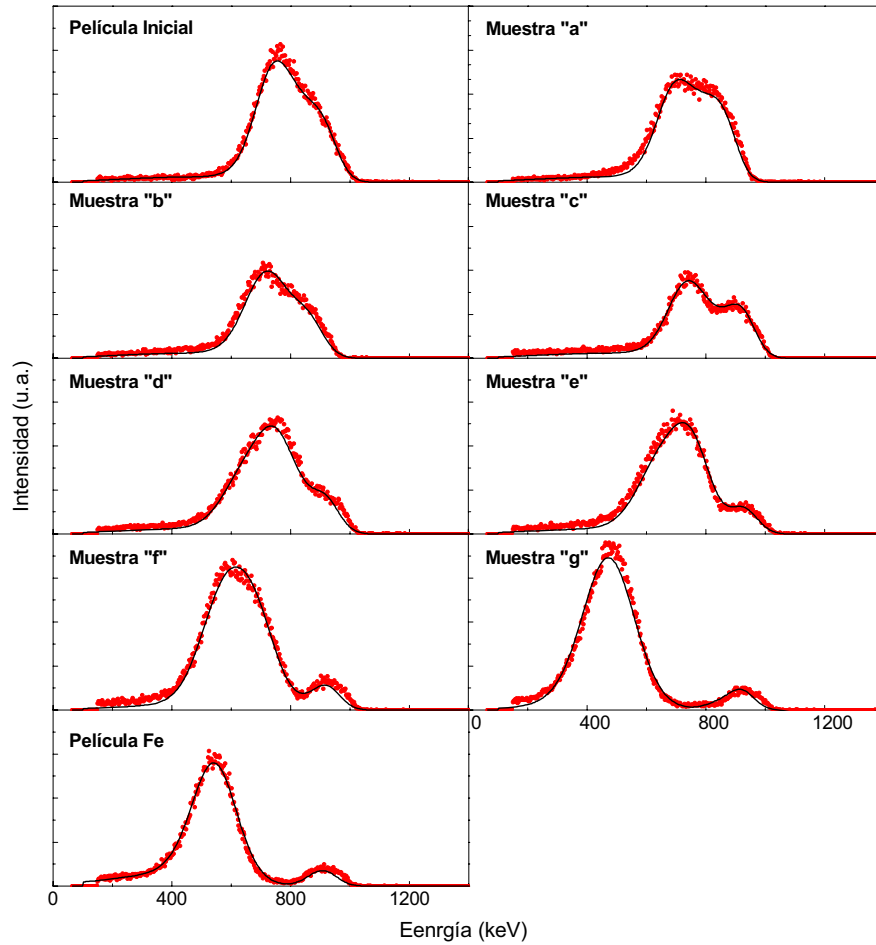


Figura 4.9.- Resultados experimentales de las medidas de ERDA en cada una de las muestras preparadas. La línea continua representa la simulación de ajuste realizada para cada caso.

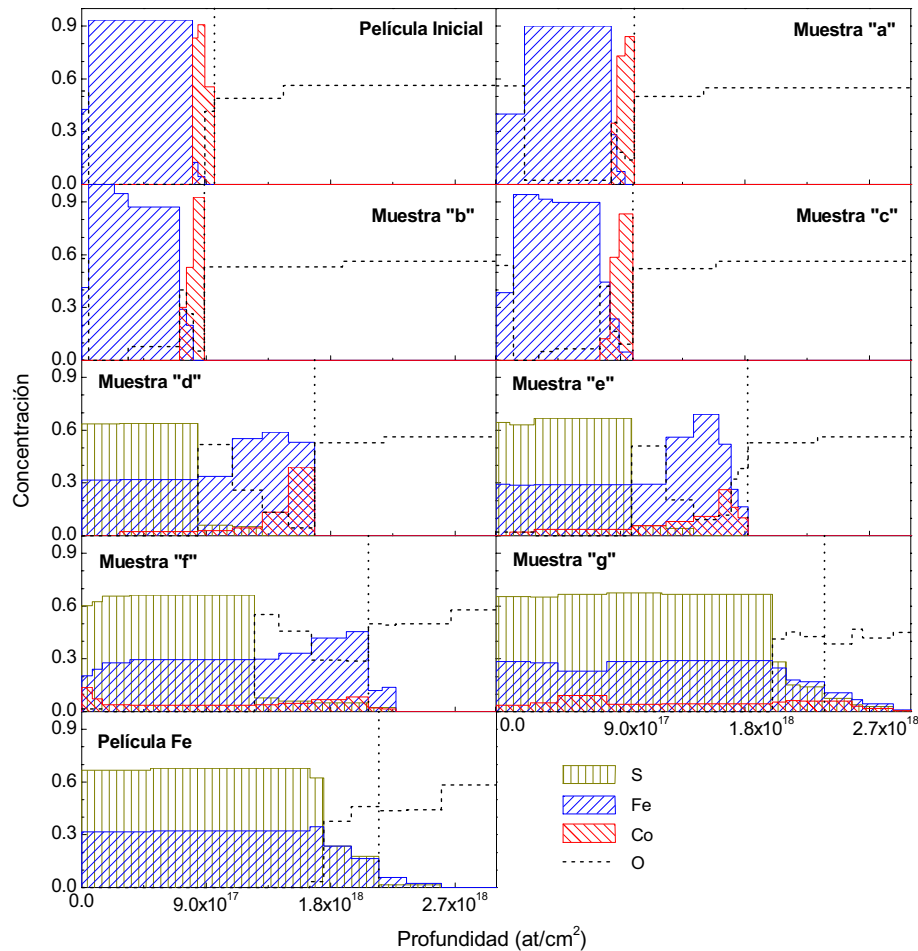


Figura 4.10.- Descripción de las películas obtenidas en la simulación de los resultados experimentales de RBS (Figura 4.8) y ERDA (Figura 4.9). Las líneas verticales punteadas indican la frontera película-sustrato.

Las películas obtenidas en la segunda parte del proceso de sulfuración (muestras “d”, “e”, “f” y “g”), muestran una disposición en capas de las diferentes fases. La muestra “d” obtenida unos minutos después de la apertura de la ampolla de azufre, presenta la formación de pirita en la parte más superficial, a continuación el óxido y posteriormente el metal (Fe, Co y/o Fe_xCo_y). En este caso, la separación entre óxido y metal no es abrupta, habiendo cierta interdifusión entre ambos. Además hay que destacar la completa difusión del Co en el Fe, llegando incluso hasta la capa de pirita. La muestra “e”, templada poco tiempo después, presenta una estructura muy similar a

la anterior, aunque con una difusión de Co a través de la película mucho mayor que en la muestra precedente, llegando en esta ocasión casi hasta la superficie de la misma. En la muestra “f” se observa un crecimiento apreciable de la capa de pirita, con una difusión de Co a lo largo de toda ella. En este caso, bajo la pirita existe una mayor cantidad de oxígeno, cuya concentración disminuye en las capas más profundas donde el Fe se presenta en mayor proporción. La distribución de Co en esta muestra se presenta de forma homogénea por toda la película, salvo en la superficie, donde aumenta ligeramente su cantidad. Finalmente, la muestra “g” está formada por una capa de pirita que ocupa casi la totalidad de la película, quedando bajo ella una cola de elementos procedentes tanto del sustrato como de la película misma. Esta estructura final se observa también en el caso de la sulfuración de la película de Fe, en la que la capa de pirita aparece sobre una zona de difusión de los elementos de la película y del sustrato.

La tabla 4.3 muestra los resultados de la estequiometría de la capa de pirita en cada una de las películas obtenidas en los diferentes momentos del proceso. Como esta técnica no distingue el estado químico de los elementos, sino únicamente su distribución, se han considerado los dos casos extremos: el caso en el que el Co no forma parte de la pirita, y el caso de que todo el Co que está en la misma zona que la pirita forma parte de la misma. Por supuesto se asume que en todos los casos el Fe de esta zona siempre está enlazado con el azufre.

Datos RBS	muestra “d”	muestra “e”	muestra “f”	muestra “g”
S/(Fe+Co)	1.9 ± 0.2	2.1 ± 0.2	2.0 ± 0.2	2.0 ± 0.2
S/Fe	2.0 ± 0.2	2.3 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.4 ± 0.2
%Co	5 ± 4	10 ± 4	14 ± 4	16 ± 4

Tabla 4.3.- Datos de la estequiometría de la capa de pirita formada en cada una de las muestras obtenidos del análisis de resultados de RBS/ERDA. El porcentaje de Co (%Co) se mide respecto a la cantidad total de átomos de Fe y Co, i.e., $\%Co = 100 \text{ at. Co} / (\text{at. Co} + \text{at. Fe})$.

A partir de la descripción de cada película mostrada en la figura 4.10 se puede estimar el espesor de cada una de las capas. Para ello es necesario estimar previamente las densidades de las fases observadas. En este sentido hay que tener en cuenta que las densidades de los materiales preparados en forma de lámina delgada presentan un valor inferior al del mismo material en volumen, de hecho, si se utilizan los valores de

las densidades en volumen para la estimación de los espesores, se obtendrían valores mucho menores que los obtenidos por perfilometría en todos los casos. La densidad de un material en lámina delgada no sólo depende de su espesor, sino que influyen otros factores como el material utilizado o la técnica y las condiciones de preparación [1, 6]. En nuestro caso, las densidades utilizadas se han estimado a partir de medidas realizadas en películas delgadas de FeS₂ preparadas por el mismo método [1] y se ha extrapolado la relación D_V/D_L para las otras fases (Tabla 4.4). Los resultados del cálculo para cada una de las muestras se encuentran recogidos en la tabla 4.5. Como puede observarse, la comparación con los datos obtenidos por perfilometría es muy satisfactoria.

	Pirita	Óxido	Fe	Co	FeCo
Densidad (g/cm³)	4.6	4.72	7.21	8.12	7.30

Tabla 4.4.- Densidades utilizadas para la estimación de los espesores.

Muestra	Pirita	Óxido	Fe	Co	Aleac. Fe-Co	Total RBS	Total Perfil	Δd
Inicial	0	4	91	15	0	110 ± 10	100 ± 10	1.00
“a”	0	23	73	14	0	110 ± 10	110 ± 10	1.02
“b”	0	6	78	14	0	100 ± 10	100 ± 10	0.99
“c”	0	20	74	16	0	100 ± 10	100 ± 10	0.98
“d”	121	38	0	0	40	200 ± 20	200 ± 20	2.03
“e”	136	34	0	0	33	200 ± 20	220 ± 20	2.07
“f”	179	66	0	0	6	250 ± 30	250 ± 30	2.42
“g”	284	20	0	0	0	300 ± 30	310 ± 30	2.74
Fe	244	22	0	0	0	270 ± 30	280 ± 30	3.18

Tabla 4.5.- Estimación de los espesores en nanómetros de las principales fases observadas por DRX. En esta estimación se supone una estructura de capas. Se incluyen los datos de los espesores totales obtenidos por perfilometría por motivos de comparación.

3.4 Propiedades de transporte

Resistividad y Coeficiente Seebeck

La resistividad y el coeficiente Seebeck inicial de las bicapas Fe-Co muestran un valor medio de $\rho = 9.35 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ y $S = 6.8 \mu\text{V/K}$, valores que son resultado de la combinación de las propiedades de las capas de Fe y de Co y de la proporción entre ellas. En este caso, dado que existe una mayor proporción de Fe que de Co, es esperable que sean las propiedades de Fe las que dominen. De hecho, estos valores son del orden de los que se obtienen si se aplican las fórmulas correspondientes al cálculo de la resistividad y el coeficiente Seebeck de un sistema de conducción en paralelo [1], para los valores de ρ y S de la película de Fe ($\rho = 4.76 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ y $S = 7.2 \mu\text{V/K}$) y las de Co ($\rho = 3.07 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ y $S = -3.2 \mu\text{V/K}$).

Muestra	Fases	$\rho (\Omega \cdot \text{cm})$ ⁽¹⁾	$S (\mu\text{V/K})$ ⁽²⁾
Inicial	Fe + Co*	$(9.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	6.8 ± 0.5
“a”	Fe ₃ O ₄ + Fe + Co*	$(1.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	4.8 ± 0.5
“b”	Fe ₃ O ₄ + Fe + Co*	$(6.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	2.8 ± 0.5
“c”	Fe ₃ O ₄ + Fe + Co*	$(7.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	0.2 ± 0.5
“d”	Co _x Fe _{1-x} S ₂ + Fe ₃ O ₄ + Fe _x Co _y	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	-6.6 ± 0.5
“e”	Co _x Fe _{1-x} S ₂ + Fe ₃ O ₄ + Fe _x Co _y	$(5.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	-6.9 ± 0.5
“f”	Co _x Fe _{1-x} S ₂ + Fe ₃ O ₄	$(4.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	-11.5 ± 0.5
“g”	Co _x Fe _{1-x} S ₂	0.011 ± 0.005	-52.1 ± 0.5
Fe	FeS ₂	0.042 ± 0.02	57.4 ± 0.5

Tabla 4.6.- Datos de las propiedades de transporte obtenidas “ex situ” a temperatura ambiente en las diferentes muestras. ⁽¹⁾ Resistividad eléctrica. ⁽²⁾ Coeficiente Seebeck. *Fase no observada en los difractogramas de DRX.

Los valores del coeficiente Seebeck de las muestras obtenidas al comienzo del proceso presentan un descenso progresivo, mientras que la resistividad primero aumenta ligeramente en la muestra “a”, para luego descender en las muestras “b” y “c”. Una vez comenzada la sulfuración la resistividad comienza aumentar, aunque es sobre todo

a partir de la muestra “f” cuando se registra el mayor aumento. Paralelamente, el valor del coeficiente Seebeck desciende progresivamente hacia valores más negativos, alcanzando la muestra “g” un Seebeck de $S = -52.1 \mu\text{V/K}$. Los valores obtenidos de la caracterización de las propiedades de transporte de todas las muestras se encuentran detallados en la tabla 4.6, junto con las fases presentes en cada película y que pueden influir en el valor medido de la resistividad y el coeficiente Seebeck. Cabe destacar, que las variaciones observadas en el coeficiente Seebeck durante el enfriamiento del sistema son de pequeña magnitud en todos los casos.

Referencias

- 1.- A. Pascual. “La Formación de Películas Delgadas de Sulfuros Metálicos Investigada Mediante Medidas In Situ de sus Propiedades de Transporte”. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Junio 2005.
- 2.- A. Pascual, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *Applied Surface Science*. **234** (2004) 355-361.
- 3.- Powder Diffraction File Alphabetical Index, internacional Centre for Diffraction Data (ICDD), Swarthmore, PA, 1988. (JCPDS-ICDD 06-0696 (Fe)).
- 4.- Powder Diffraction File Alphabetical Index, internacional Centre for Diffraction Data (ICDD), Swarthmore, PA, 1988. (JCPDS-ICDD 48-1816 (Co_3Fe_7), JCPDS-ICDD 49-1567 (CoFe), JCPDS-ICDD 48-1818 (Co_7Fe_3))
- 5.- P. Díaz-Chao, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *Thin Solid Films*. **516** (2008) 7116-7119.
- 6.- K.L. Chopra. “Thin Film Phenomena”, p. 189. Ed. McGraw-Hill, 1969.

Capítulo 5

Pirita: Discusión

La formación de pirita por sulfuración de películas delgadas de Fe es un proceso que ha sido previamente estudiado por varios autores [1 - 4], y motivo de anteriores tesis doctorales [5 - 7]. En concreto la tesis desarrollada por A. Pascual, realiza una descripción detallada de los procesos que suceden durante la sulfuración de películas de Fe, entre los que destaca la existencia de una fase intermedia en la formación de la pirita, la pirrotina (FeS), a pesar de que la pirita es la fase termodinámicamente más probable a partir de la reacción Fe y azufre (S_2) [7], una hipótesis que comparte también G. Pimenta [5]. No obstante, los resultados expuestos en el capítulo anterior no muestran la formación del monosulfuro en las sulfuraciones de láminas de Fe o bicapas de Fe-Co realizadas en este trabajo.

En este capítulo analizamos y discutimos los resultados expuestos en el capítulo anterior (Capítulo 4) con el fin de comprender los procesos involucrados en la formación y dopaje de pirita mediante la sulfuración de bicapas metálicas Fe-Co. Para ello, es conveniente diferenciar en dos partes el proceso completo de sulfuración en el sistema utilizado: la primera parte en la que se produce el calentamiento del sistema en vacío y que determina las condiciones iniciales de las muestras antes de comenzar la sulfuración, y la segunda parte que involucra la liberación del vapor de azufre y, por tanto, el proceso de sulfuración propiamente dicho.

1. Primera Parte: Calentamiento en vacío

Al comienzo del proceso la resistencia in situ de la película muestra un aumento con la temperatura que responde al carácter metálico de la misma (Figura 4.2a). A continuación se produce un recocido de la muestra con un descenso pronunciado de R_N , apreciable sobre todo en el lapso que separa las muestras “a” y “b”. Este recocido

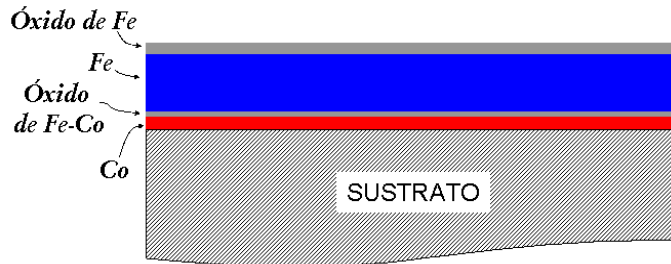
afecta las propiedades de transporte con una reducción de la resistividad de un 40 % y el descenso del coeficiente Seebeck hasta un valor de $2.8 \mu\text{V/K}$. La similitud en la evolución de R_N y S en el caso de las bicapas (Figura 4.2a) y de la película de Fe (Figura 4.4a), pone de manifiesto la predominancia del Fe frente al Co en las propiedades de transporte. La presencia de Co en la bicapa se hace notar en un mayor descenso tanto de R_N como de S , que alcanza valores negativos ($S \sim -4 \mu\text{V/K}$) a $T_M \sim 570 \text{ K}$.

Como se ha visto en el capítulo anterior, durante el calentamiento del sistema la película conserva la distribución inicial en capas de Fe y de Co sin detectarse la formación de aleaciones Fe_xCo_y . No hemos encontrado datos del coeficiente de difusión de Co en Fe (o en aleaciones Fe-Co) a $T < 900 \text{ K}$ en la literatura, sin embargo, se puede hacer una estimación a partir de los datos publicados [8] extrapolando hasta $T \sim 570 \text{ K}$. De esta extrapolación se obtiene un coeficiente de difusión de Co del orden de $\sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ nm}^2/\text{s}$ en Fe puro, y de $\sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{s}$ en una aleación Fe-Co con un 6.8% at. de Co. Estos datos aplicados a nuestro perfil de temperaturas se traducen en una longitud total de difusión del Co $< 10^{-3} \text{ nm}$ en Fe y $< 1 \text{ nm}$ en la aleación Fe-Co, hasta el momento de abrir la ampolla de azufre ($t \sim 5$ horas). Estos valores tan bajos corroboran la ausencia de aleación en este punto.

Por otra parte, en las tres muestras obtenidas en esta parte del proceso (muestras “a”, “b” y “c”) se observa la aparición de magnetita (Fe_3O_4) por DRX y RBS/ERDA (Figuras 4.5b y 4.10, respectivamente). Según se aprecia en el análisis de las medidas de RBS/ERDA, el óxido se encuentra tanto en la superficie de la película como en la intercara Fe-Co. Es obvio que el óxido superficial se produce por la reacción entre la capa superficial de Fe y el O de la atmósfera residual, mientras que en la intercara, el O proviene del sustrato, pudiendo dar lugar a la formación tanto de magnetita como de un óxido mixto de Fe y Co ($\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$), lo que podría explicar la pequeña interdifusión observada en esta zona. Las medidas de DRX tampoco pueden discriminar entre la existencia de magnetita o de un óxido mixto, ya que el patrón de difracción del compuesto CoFe_2O_4 no difiere del de la magnetita.

En resumen, el estado inicial de las bicapas, en cuanto al proceso de sulfuración se refiere, corresponde a la muestra “c” obtenida al final del proceso de recocido. En ella destacan dos aspectos, por un lado la separación en capas del Fe y del Co, y la existencia de óxido de Fe que se encuentra tanto en la superficie de la muestra como

en la intercara, donde puede estar en forma de óxido mixto de Fe y Co. El dibujo 5.1 muestra una representación esquemática de la distribución de capas.



Dibujo 5.1.- Representación de la distribución de capas en la muestra "c" al final de la primera parte del proceso.

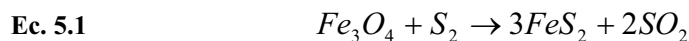
2. Segunda Parte: Proceso de sulfuración

2.1 Primera etapa

Una vez las temperaturas de los dos hornos, muestra y fuente de azufre, alcanzan el valor programado, se procede a la liberación del vapor de azufre. En este punto es necesario asumir que el tiempo que tarda el vapor de azufre en expandirse por todo el volumen de la ampolla de reacción y llegar al equilibrio es menor que el tiempo entre medidas ($\Delta t = 6$ s). De esta forma, se considera que el vapor de azufre se encuentra en equilibrio, y, por tanto el proceso de sulfuración comienza en el momento de abrir la ampolla de azufre, por lo que transcurre a *temperatura y presión constantes*.

Para entender las reacciones que suceden en la primera parte de la sulfuración, es útil comparar los procesos de sulfuración de la película de Fe y las bicapas Fe-Co. De esta comparación hay que destacar dos aspectos:

i) Primeramente, la similitud cualitativa en el comportamiento de la resistencia eléctrica en las sulfuraciones de la bicapa y de la película de Fe al comienzo del proceso (Figura 5.1) indica que la responsable del aumento de R_N es la reacción que sucede entre el vapor de azufre y la superficie de la película. En principio, la reacción esperable entre el vapor de azufre y la superficie oxidada de la película es la sulfuración de la magnetita (Fe_3O_4), para dar lugar a la formación de pirita y SO_2 , según la ecuación de reacción Ec. 5.1 [9].



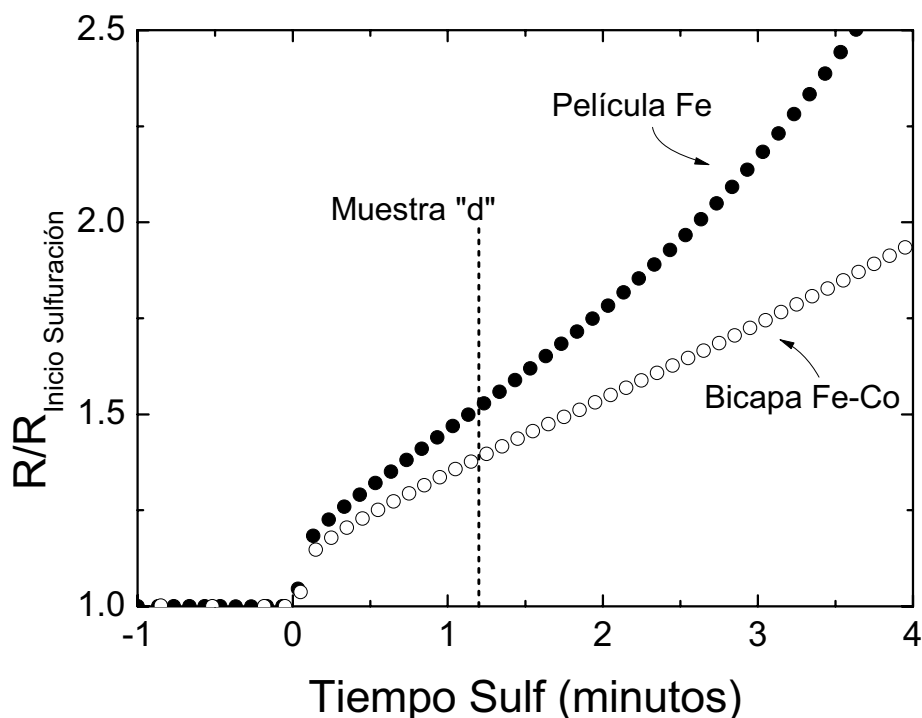


Figura 5.1.- Evolución de la resistencia durante la sulfuración de una muestra de Fe-Co, junto con la de una película de Fe. La línea vertical muestra el punto de enfriamiento de la muestra "d". El valor de ambas resistencias está normalizado al valor de cada una de las películas en el momento de la apertura de la ampolla de azufre.

Esta reacción, sin embargo, implicaría la desaparición del óxido a medida que se forma el FeS_2 . Sin embargo, en los resultados obtenidos por RBS/ERDA se observa que la formación de pirita en las primeras etapas no lleva consigo el agotamiento del óxido. Este hecho también se aprecia en los patrones de DRX, en los que los máximos de difracción del óxido se mantienen constantes hasta la parte final del proceso. En este sentido, la reacción de formación de la pirita podría producirse por un mecanismo similar al propuesto por J. A. Rodríguez et al. [10]. En este estudio, J.A. Rodríguez et al. muestran que la formación de sulfuros de Ti (TiS_x) sobre óxido de Ti (TiO_2) se produce sin la emisión de SO_2 , y, por tanto, no involucra la desaparición del óxido. En su lugar, se propone la migración de vacantes de O desde el volumen hacia la superficie, donde reaccionan con el vapor de S_2 y un S ocupa un sitio de O. En nuestro caso, es un fenómeno conocido que la sulfuración (y oxidación) de la mayoría de los metales utilizados en la industria (Fe, Co, Cu, Ni...) se

produce por migración de vacantes catiónicas, salvo aquellos con valencias +4 ó +5 (Ti, Nb, Zr, Ta...), en los que se da la migración de vacantes aniónicas [11]. Teniendo en cuenta que el Fe y el Co se encuentran dentro del primer grupo, y el Ti en el segundo, es lógico pensar que un mecanismo de crecimiento de sulfuros de Fe-Co similar al propuesto por J.A. Rodríguez et al. debería producirse a través del movimiento de las vacantes catiónicas, desde la superficie al volumen (efecto Kirkendall [12, 13]), en este caso a través del óxido.

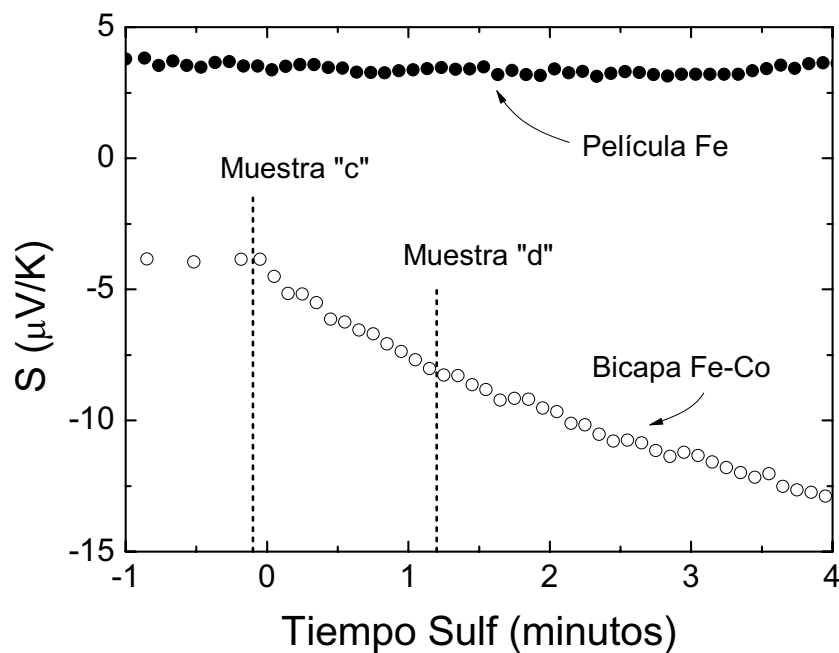


Figura 5.2.- Evolución del coeficiente Seebeck de una bicapa Fe-Co, junto con la de la película de Fe. La línea vertical muestra el punto de enfriamiento del sistema donde se obtuvieron las muestras "c" y "d".

ii) En segundo lugar, contrariamente a lo que ocurre con la resistencia, el comportamiento del coeficiente Seebeck es diferente en la sulfuración de la bicapa y la de la película de Fe: apenas se observa descenso en el coeficiente Seebeck al comenzar la sulfuración de la película de Fe, mientras que en el caso de las bicapas disminuye de forma muy pronunciada (Figura 5.2). Dado que la única diferencia entre ambos casos es la presencia de Co, la disparidad observada en el comportamiento del coeficiente Seebeck debe estar causada por reacciones que involucren al Co, y por tanto localizadas en la parte interna de la bicapa. En este sentido destaca el cambio observado por RBS/ERDA en la disposición del Fe y del Co en la muestra "d" al

comenzar la sulfuración, donde el Co se difunde completamente en la capa de Fe (Figura 4.10). Esta situación está en aparente contradicción con los cálculos realizados anteriormente para el coeficiente de difusión del Co en Fe y aleaciones Fe-Co. Teniendo en cuenta la magnitud estimada del coeficiente de difusión ($\sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ nm}^2/\text{s}$ en Fe puro y $\sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{s}$ en una aleación Fe-Co con un 6.8% at. de Co), y dado que ambas muestras están obtenidas con unos minutos de separación, es obvio que el comienzo de la sulfuración juega un papel importante en esta difusión. De hecho, si el mecanismo de sulfuración involucra la difusión de vacantes catiónicas desde la superficie hacia el volumen como se ha propuesto, la difusión del Co a través del Fe se vería favorecida por el aumento de la densidad de dichas vacantes. De esta forma, atendiendo al diagrama de fases Fe-Co [14], la coexistencia del Fe y del Co en la proporción observada en las medidas RBS hace posible la formación de la fase cúbica α' del tipo Fe_xCo_y , tal como apunta el desplazamiento hacia ángulos mayores del máximo de difracción del Fe en los patrones de DRX (Figura 4.6).

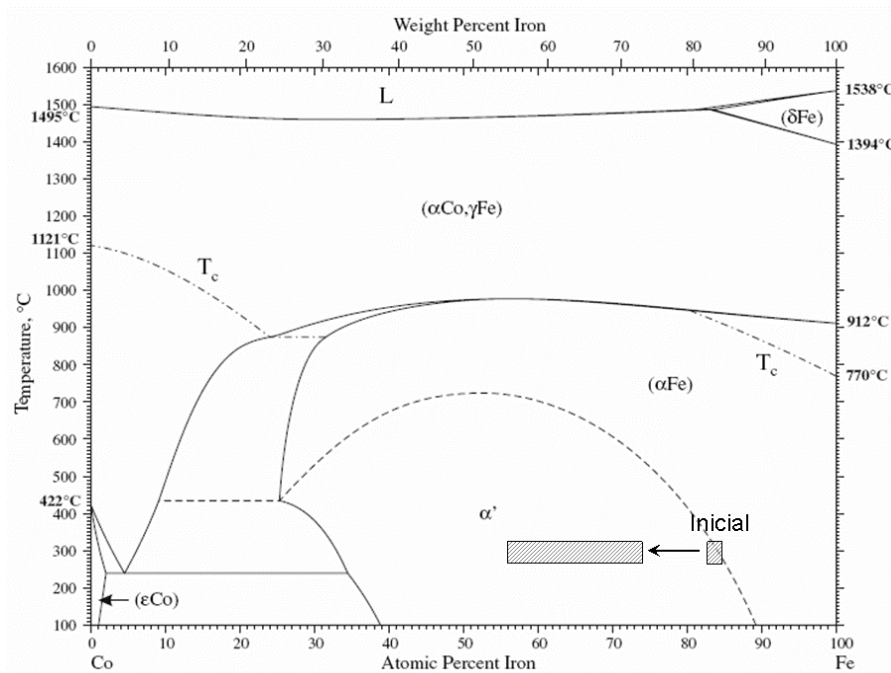
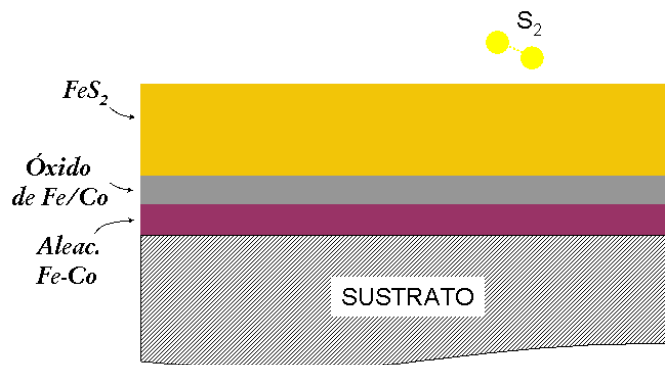


Figura 5.3.- Diagrama de fases Co-Fe [14]. Las zonas sombreadas indican la relación Fe/Co de las películas. El recuadro inicial muestra la posición inicial de la película teniendo en cuenta la relación Fe/Co global. El recuadro de la izquierda, representa la posición en el diagrama según la relación Fe/Co que queda bajo el óxido de acuerdo con las medidas de RBS.

Por tanto, la disminución que se produce en el coeficiente Seebeck al comienzo de la sulfuración de la bicapa se puede atribuir a la formación de una aleación Fe-Co. No hemos encontrado en la literatura referencias sobre las propiedades de transporte de aleaciones Fe-Co. En cualquier caso, aunque los fenómenos termoeléctricos de los metales y aleaciones son muy complejos de estimar, es lógico esperar que una aleación presente un valor del coeficiente Seebeck que se encuentre entre los valores del Seebeck de los metales que lo componen, que en este caso, son $S_{Fe} = 16.2 \mu V/K$ $S_{Co} = -30.8 \mu V/K$ en volumen [15].

En conclusión, la formación inicial del FeS_2 en la superficie de la muestra parece producirse mediante la difusión de cationes a través del óxido hacia la superficie de la película, en un mecanismo similar al propuesto por J.A. Rodríguez para los sulfuros de Ti. Además, este mecanismo implica una migración de vacantes hacia el volumen que facilita la difusión de Co en el Fe, formándose una aleación Fe-Co que domina la evolución del coeficiente Seebeck a lo largo de esta etapa. En el dibujo 5.2 representa de forma esquemática la distribución en capas de las distintas fases presentes en la muestra “d” al final de la primera etapa de la sulfuración.



Dibujo 5.2.- Representación esquemática de la distribución en capas de la muestra “d” al final de la primera etapa de la sulfuración

2.2 Segunda etapa

Esta etapa viene caracterizada por el comportamiento del coeficiente Seebeck, que dibuja un mínimo que alcanza $-14 \mu V/K$ (Figura 4.2b). Este mínimo no aparece en la sulfuración de Fe. La película “e” obtenida en esta etapa está formada por 3 capas: pirita, óxido metálico y aleación de Fe-Co, según los análisis de los resultados de DRX

y RBS/ERDA (Figuras 4.6 y 4.10, respectivamente). En general, el comportamiento del coeficiente Seebeck de un sistema en capas como el que presenta la película en esta etapa, está determinado, no sólo por los valores de S de las diferentes capas, sino también por sus espesores y resistividades, expresándose de la siguiente forma [7]:

Ec. 5.2

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\prod_{j \neq i} \rho_j \right) \cdot d_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n \left(\prod_{j \neq i} \rho_j \right) \cdot d_i}$$

donde n es el número de capas, ρ la resistividad, d el espesor y S el coeficiente Seebeck. De esta forma, un sistema de tres capas vendría expresado por la ecuación:

Ec. 5.3

$$S = \frac{\rho_2 \cdot \rho_3 \cdot d_1 \cdot S_1 + \rho_1 \cdot \rho_3 \cdot d_2 \cdot S_2 + \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot d_3 \cdot S_3}{\rho_2 \cdot \rho_3 \cdot d_1 + \rho_1 \cdot \rho_3 \cdot d_2 + \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot d_3}$$

Cabe destacar que en un sistema como éste en el que las diferentes capas tuvieran espesores y valores del coeficiente Seebeck similares, el valor del Seebeck del sistema vendría determinado fundamentalmente por el coeficiente Seebeck de la capa con menor resistividad. Así, para entender la evolución que presenta el coeficiente Seebeck en esta etapa, hay que considerar las propiedades de las tres fases que forman la película: pirita, óxido y aleación Fe-Co.

i) Pirita. Los datos de estequiometría de pirita obtenidos por RBS/ERDA (Tabla 4.3) indican que en esta etapa la cantidad de átomos de Fe y Co que hay en la capa de pirita están en relación $\sim 1:2$ con el S, lo cual puede interpretarse como la entrada del Co en la pirita. En la etapa anterior (muestra “d”) ya se podía apreciar la difusión de Co en pirita, aunque en menor proporción. Como muestra Bouchard [16], este dopaje de la pirita implica una expansión de su red. La figura 5.4 muestra esta expansión observada por Bouchard junto con el parámetro de red de las películas “d” – “g” y el de la película de Fe obtenido a partir de las medidas de DRX en función de la cantidad de Co presente en la fase pirita, estimada por RBS/ERDA en este trabajo. En esta figura se observa la misma tendencia en la expansión de la red al aumentar la cantidad de Co en pirita, aunque siendo menor en nuestro caso debido probablemente a que son películas. Por tanto, la pirita en la película “e” se puede expresar como $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ con $x \sim 0.1$. Según J. Oertel et al. [17], películas de $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ con $x = 0.1$

tienen una resistividad del orden de $\sim 5 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y un valor de $S \sim -70 \mu\text{V/K}$. Estos valores están de acuerdo con los obtenidos en este trabajo ($\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ y $\sim -52 \mu\text{V/K}$, respectivamente (Tabla 4.6)) al final del proceso.

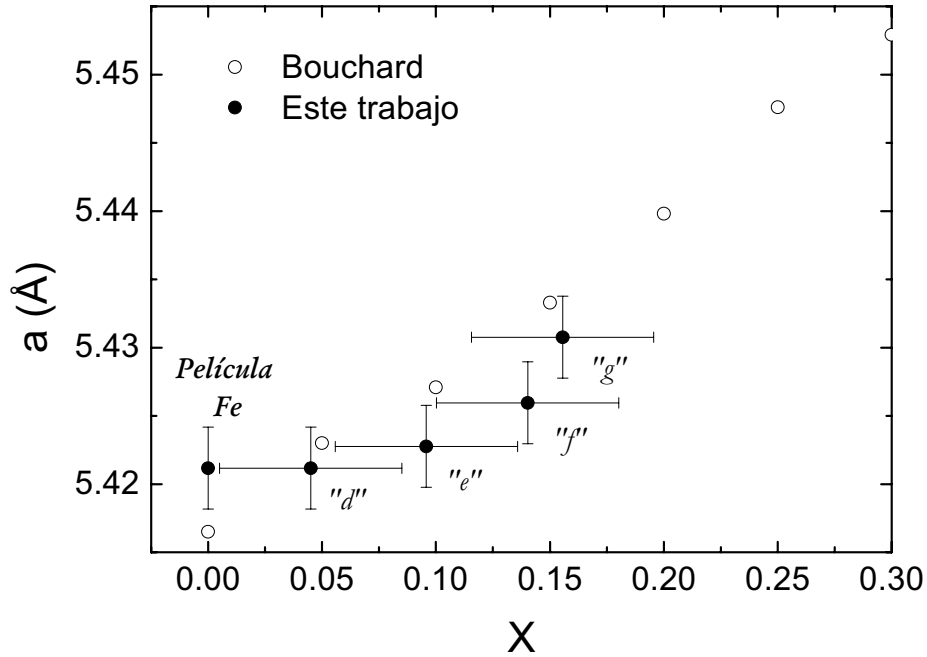


Figura 5.4.- Parámetro de red, a , en función del dopaje de la pirita en cada una de las etapas, x , en $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$. Los círculos corresponden con los datos en volumen aportados por Bouchard [16] para cristales de pirita del tipo $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$. Las circunferencias muestran los datos obtenidos en este trabajo (ver Tabla 4.1).

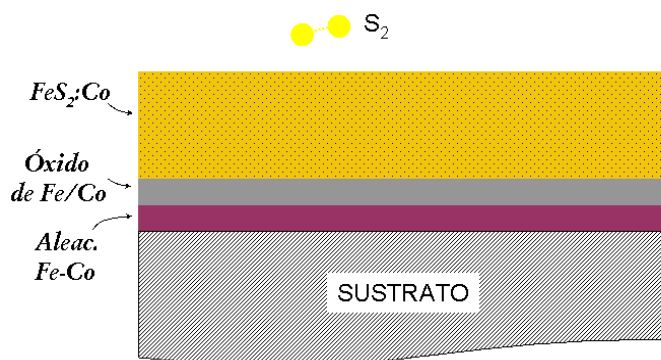
ii) *Óxido*. En segundo lugar, el tipo de óxido que existe en la película (magnetita) posee unas propiedades que varían en función de la cantidad de Co que pueda tener. Dado que no podemos conocer el estado del óxido, esto es, si está dopado con Co (ferrita de cobalto, i.e. $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$) o se trata simplemente de magnetita, hay que considerar ambos extremos. Por un lado, si todo en Co observado por RBS en la zona del óxido forma parte de él, se tendría $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$ con $x \sim 0.6$, lo cual corresponde a valores de la resistividad y del coeficiente Seebeck de $\rho \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ y $S \sim -100 \mu\text{V/K}$ a $T = 300 \text{ K}$ [18]. Por otro lado, si el óxido no contiene Co (i.e. Fe_3O_4), la resistividad y el coeficiente Seebeck son del orden de $\rho \sim 6.2 \cdot 10^{-3} - 0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ y $S \sim -50 \mu\text{V/K}$ [19 - 21].

iii) *Aleación Fe-Co*. Por último, aunque no hemos encontrado datos sobre la resistividad y el coeficiente Seebeck de aleaciones de Fe-Co en la literatura, es esperable que los

valores de la resistividad y del coeficiente Seebeck de las aleaciones Fe_xCo_y se encuentren entre los valores de los metales que la componen, o, al menos, ser del mismo orden. Esto resulta en unos valores de resistividad para las aleaciones Fe_xCo_y de $\rho \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ y del coeficiente Seebeck entre el Seebeck del Fe, $S_{\text{Fe}} = 16.2 \mu\text{V/K}$, y el del Co, $S_{\text{Co}} = -30.8 \mu\text{V/K}$ [15].

Teniendo en cuenta que la estimación de espesores realizada en la película “e” muestra valores del mismo orden para todas las capas, y que sus coeficientes Seebeck son también similares (Tabla 4.5), el coeficiente Seebeck resultante debe venir determinado por la aleación Fe-Co de acuerdo con la Ec. 5.3, que presenta una resistividad varios órdenes de magnitud menor que las otras fases. En este punto cabe destacar la rápida difusión del Co a través de la película, llegando casi hasta la superficie (Figura 4.10). Esta extensión del Co implica, necesariamente, su disminución en la capa interna, lo que a su vez conlleva un descenso de la cantidad de Co existente en la aleación y la tendencia de sus propiedades de transporte hacia valores del Fe. De esta forma, la evolución observada del coeficiente Seebeck hacia valores más positivos puede considerarse esencialmente debida al descenso de la cantidad de Co y enriquecimiento en Fe de la aleación en la capa.

Por tanto, durante la segunda etapa de la sulfuración, igual que sucede en la primera, la presencia de la aleación Fe-Co domina las propiedades eléctricas de la película. Durante esta etapa destaca la distribución de Co a lo largo de la película, comenzando la incorporación de Co en la piritita formada hasta el momento. En el dibujo 5.3 se muestra la distribución en capas en la muestra “e” al final de la segunda etapa de la sulfuración.



Dibujo 5.3.-Representación esquemática de la distribución en capas de la muestra “e” al final de la segunda etapa de la sulfuración.

2.3 Tercera etapa

En este tercer período del proceso de sulfuración se distinguen dos zonas diferentes en la evolución de la resistencia y del coeficiente Seebeck (Figura 4.2c). Al comienzo de la etapa ($5.50 \text{ h} < t < 6.25 \text{ h}$), el Seebeck continúa con el aumento iniciado en la etapa anterior, observándose asimismo un ligero incremento de la resistencia. A partir de $t \sim 6.25 \text{ h}$, sin embargo, el coeficiente Seebeck cambia de tendencia iniciando un descenso paulatino hacia valores más negativos, y el aumento de la resistencia se acelera alcanzando valores un orden de magnitud mayores.

La parte inicial de esta etapa ($5.50 \text{ h} < t < 6.25 \text{ h}$) es fácilmente identificable con el proceso descrito al final de la etapa anterior, en el que continua la redistribución del Co a través de toda película. Efectivamente, como muestra el cambio del perfil de concentración de Co obtenido por RBS entre las muestras “e” y “f” (segunda y tercera etapas, respectivamente), en esta última se observa una distribución muy homogénea de Co a lo largo de la película, con un pequeño aumento de su concentración en la superficie de la muestra.

En la segunda parte de esta etapa ($t > 6.25 \text{ h}$), el aumento de la resistencia continúa, con una mayor pendiente, el cual debe estar causado por la disminución del espesor de la capa metálica de la película, ya que es la aleación Fe-Co la fase más conductora. Esta disminución es apreciable claramente en los difractogramas de rayos X, donde el máximo correspondiente a la aleación se reduce drásticamente (Figura 4.5).

Al final de la etapa, por tanto, la película se puede considerar básicamente compuesta por dos fases: pirita dopada con Co ($\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ con $x = 0.1$) y ferrita de Co ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ con $x = 0.6$), asumiendo una cierta incorporación de Co en la red de la magnetita (Fe_3O_4).

Si consideramos la película en este punto como un sistema distribuido en capas, el valor de S del sistema debe estar, según la Ec. 5.2, en el rango marcado por el Seebeck de ambas fases, es decir, $S \sim -52 \mu\text{V/K}$ para la pirita dopada con Co (Tabla 4.6) y $S \sim -100 \mu\text{V/K}$ para el óxido (a $T \sim 300 \text{ K}$, dependiendo de la concentración de Co [18]). Sin embargo, el valor mostrado por la película “f” es $S \sim -12 \mu\text{V/K}$, que se encuentra fuera de este rango. Dado que la capa de pirita se encuentra bien caracterizada por RBS/ERDA y sus propiedades son conocidas, es lógico atribuir esta discrepancia a una posible alteración del óxido. Para poder conocer la naturaleza de la alteración que

pueda estar sucediendo en el óxido, es necesario realizar en primer lugar un análisis de su compleja estructura, y cómo afecta ésta a sus propiedades de transporte.

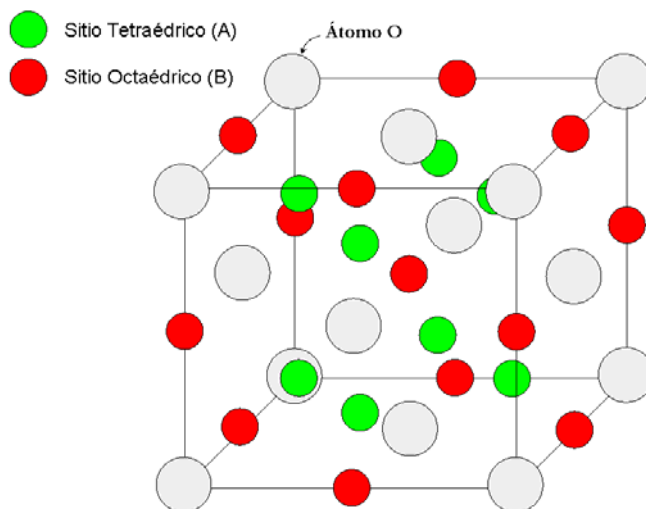
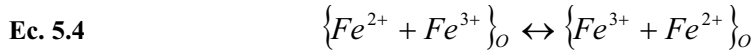


Figura 5.5.- Dibujo esquemático de la estructura de la magnetita (Fe_3O_4). En la figura se muestra $1/8$ de la subred cúbica centrada en caras de los átomos de O (círculos grises). Los círculos verdes y rojos simbolizan los átomos de Fe en sitios intersticiales tetraédricos (verdes) y octaédricos (rojos).

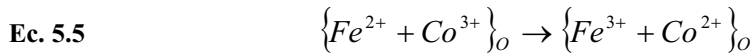
La estructura cristalina de la magnetita (Fe_3O_4) es de tipo espinela, expresada de forma general como AB_2O_4 , donde A y B son diferentes sitios de red que pueden ocupar los cationes. Los átomos de oxígeno están ordenados en una estructura cúbica centrada en las caras con empaquetamiento compacto, donde existen sitios intersticiales octaédricos y tetragonales. Una subred de oxígeno como la mostrada en la Figura 5.5 contiene 12 sitios intersticiales, de los cuales $1 + 12/4 = 4$ son octaédricos y 8 tetraédricos. Si una subred como ésta contiene $8/8 + 6/2 = 4$ átomos de O, el número de cationes debe ser de 3 (e.g. Fe_3O_4), repartidos entre los 12 sitios intersticiales posibles, estando una celda unidad de la estructura de la magnetita compuesta por 8 subredes como ésta. En las estructuras de tipo espinela los cationes se presentan con dos valencias diferentes, e.g. Fe^{2+} y Fe^{3+} , que se encuentran en proporción $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 2$. La distribución de los cationes entre los sitios disponibles es función de las condiciones de presión y temperatura, pudiendo ser de tres formas diferentes: (i) *normal*, todos los iones $2+$ se encuentran situados en sitios tetraédricos y todos los iones $3+$ en sitios octaédricos; (ii) *aleatoria*, tanto los iones $2+$ como los iones $3+$ se encuentran repartidos homogéneamente en ambos tipos de sitios; (iii) *inversa*, la mitad de los iones $3+$ se encuentran situados en sitios tetraédricos,

mientras que la otra mitad de los iones $3+$ y todos los iones $2+$ se encuentran en sitios octaédricos. En nuestro caso, a una temperatura de preparación de $T \sim 570$ K, la magnetita es del tipo espinela inversa (iii) [22 - 24].

Respecto a las propiedades de transporte, la conductividad eléctrica en la magnetita está fundamentalmente asociada al sitio octaédrico, debido al rápido intercambio electrónico entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} situados en dichos sitios (Ec. 5.4). La conductividad del Fe_3O_4 es tipo-n y sus propiedades de transporte son $\rho = 6.2 \cdot 10^{-3} - 0.5 \Omega \cdot cm$ y $S = -60 \mu V/K$ [19 - 21].



La introducción del Co en la red de la magnetita, $Co_xFe_{3-x}O_4$, puede producirse con valencia $2+$ ó $3+$. Sin embargo, dado que la reacción descrita por la Ec. 5.5 está fuertemente desplazado a la derecha, la presencia de Co^{3+} es despreciable hasta que x alcanza un valor $x = 1$, momento en el cual todos los iones Fe^{2+} han sido sustituidos por iones Co^{2+} , y el Co toma la valencia $3+$ para mantener el equilibrio de cargas en el compuesto, incorporándose preferentemente en sitios octaédricos [24].



Las propiedades de transporte de la ferrita de Co dependen de la concentración de Co, cambiando el signo del coeficiente Seebeck, y por tanto el tipo de conductividad, de tipo n a tipo p para concentraciones de Co $x \geq 1$. Puesto que esta transición coincide con el completo intercambio de iones Fe^{2+} por iones Co^{2+} , y con la aparición de iones Co^{3+} , es fácil asociar la presencia de iones Fe^{2+} con la conductividad tipo n (aporte de electrones) y la de Co^{3+} con la conductividad tipo-p (aporte de huecos) [25] (ver Tabla 5.1). Al mismo tiempo, a medida que la cantidad de Co aumenta en la red de la ferrita, la resistividad del compuesto aumenta por la disminución de iones Fe^{2+} y la dificultad de ionización del ión Co^{2+} a Co^{3+} indicada por la flecha en la Ec. 5.5, lo que dificulta el intercambio electrónico entre los cationes de valencia $2+$ y $3+$.

En conclusión, el óxido formado en la película posee unas propiedades de transporte que están fuertemente ligadas a la concentración de Co ($Co_xFe_{3-x}O_4$), de forma que, para valores $x < 0.6$, la influencia es mucho mayor en la resistividad, con un incremento de varios órdenes de magnitud que en el coeficiente Seebeck, que crece menos de un 50% en valor absoluto. Para concentraciones en el entorno de $x = 1$

tanto ρ como S tienen un comportamiento crítico, donde ρ aumenta pasando por una discontinuidad y S cambia de signo [25].

$\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$	ρ ($\Omega \text{ cm}$)	S ($\mu\text{V/K}$)	T (K)	Ref.
$x = 0$	$6.2 \cdot 10^{-3} - 0.5$	-50	300	[19 - 21]
$x = 0.6$	$\sim 10^2$	-100	300	[18]
$x = 0.9$	$\sim 10^4$	-300	300	[25]
$x = 1.1$	$\sim 10^5$	700	300	[25]
$x = 0$	$7.5 \cdot 10^{-3} - 0.5$	-50 - -60	575	[19 - 21]
$x = 0.6$	~ 10	-90	575	[18]
$x = 0.9$	$\sim 10^2$	-200	575	[18]
$x = 1.2$	$\sim 10^2$	300	575	[18]

Tabla 5.1.- Valores de la resistividad (ρ) y del coeficiente Seebeck (S) del óxido para diferentes concentraciones de Co y diferentes temperaturas de muestras en volumen.

Por lo tanto, teniendo en cuenta lo expuesto hasta ahora acerca de las propiedades de la magnetita, y su comportamiento con la incorporación de Co en su red, se proponen dos escenarios posibles que pueden explicar el comportamiento del coeficiente Seebeck al final de la tercera etapa del proceso de sulfuración:

(i) En el primero se considera que la magnetita presente en la película durante el proceso de sulfuración está fuera del equilibrio al existir una difusión de cationes a su través, causada por la formación de la pirita. De hecho, la estructura y propiedades de la magnetita (Fe_3O_4) y la ferrita de cobalto ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) descritas anteriormente, están estudiadas en muestras preparadas a temperaturas superiores a $T = 1273 \text{ K}$ con diversos tratamientos térmicos. Los datos concernientes a ferritas de cobalto en forma de lámina delgada y depositadas a temperaturas en torno a $T \sim 573 \text{ K}$, revelan que sus propiedades dependen tanto de la temperatura de preparación como del método utilizado [26 - 28]. En este sentido, R. Dieckman [22] realiza un amplio estudio de la influencia de defectos en la magnetita y ferritas de diferentes metales de transición (Co, Cr, Ti), donde sugiere que la difusividad de los cationes a través de la red no depende tanto del tamaño del ión como de su valencia. De esta forma, en el caso concreto de la magnetita, encuentra que el coeficiente de difusión (D) de los iones

Fe^{3+} es mayor que el de los iones Fe^{2+} [22]. Dado que en nuestro caso existe un movimiento de cationes hacia la superficie de la película, el hecho de que el movimiento de Fe^{3+} sea mayor que el de Fe^{2+} , puede estar favoreciendo la incorporación de Co a la red de la magnetita en forma de Co^{3+} , en contra de lo esperado para las concentraciones que se obtienen en nuestras películas a partir de las medidas RBS ($x < 1$). Si esto sucediese así, la presencia de iones Co^{3+} , relacionada con el aporte de huecos, podría provocar la variación observada del Seebeck hacia valores menos negativos.

No obstante, existen algunos factores que van en contra de lo propuesto en este escenario. Por un lado, la disminución de los cationes de Fe debería producir el aumento de la resistividad, lo que provocaría que las propiedades de la película no estuviesen dominadas por el óxido, independientemente de su coeficiente Seebeck que varía mucho menos. Por otro lado, aún aceptando la presencia de iones Co^{3+} , la movilidad (μ) de los portadores n suministrados por los iones Fe^{2+} es 10^4 veces mayor que la de los portadores p suministrados por los iones Co^{3+} , una movilidad que, por otro lado, resulta extremadamente baja: $\mu_n = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$ para los electrones y $\mu_p = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V s}$ para los huecos [25]. Esto significa que aunque pueda darse la existencia de Co^{3+} en la red de la magnetita, siempre que existan iones Fe^{2+} , los portadores negativos van a dominar la conductividad por su mayor movilidad.

(ii) La segunda hipótesis considera el exceso de Fe que se pone de manifiesto en las medidas de RBS, donde en las capas más profundas de la película se observa que la cantidad de metal existente en esa zona (Fe+Co) supera la cantidad de O (Figura 4.10). Como demuestra Y. Tamaura et al. [29], la magnetita presenta un carácter metaestable frente al exceso de cationes en su red dando lugar a la aparición de la fase α del Fe en coexistencia con una magnetita rica en vacantes catiónicas que ve contrido su parámetro de red. Teniendo en cuenta que las medidas de DRX muestran una contracción del parámetro de red del óxido de la muestra “P” ($a = 8.385 \pm 0.003 \text{ \AA}$) frente al del patrón de DRX ($a = 8.3960 \text{ \AA}$), es posible considerar que una cantidad residual de Fe-Co que pueda estar influyendo en las propiedades de transporte de la película. Para ver cómo afectaría la existencia de una pequeña capa de la aleación Fe-Co que quede aún sin reaccionar podemos aplicar el modelo descrito por la Ec. 5.2. Para ello es necesario realizar la aproximación de una estructura en capas, lo cual, aunque no sea estrictamente cierto, sí da una idea de la influencia que pueda tener una cantidad residual de metal bajo el óxido. Tomando la estimación de los espesores de

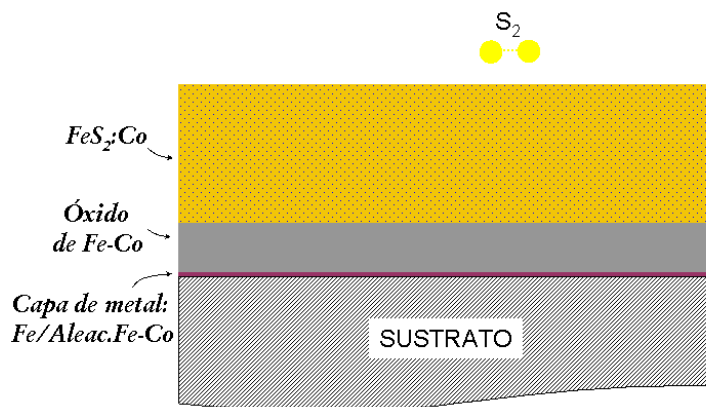
las diferentes capas en este punto del proceso (Tabla 4.3), se puede calcular que el exceso de metal (Fe+Co) observado en la parte más profunda de la película correspondería con una capa de espesor $d \sim 6$ nm.

De esta forma, y de acuerdo con las Ec. 5.2 y Ec. 5.3, se pueden calcular los valores del coeficiente Seebeck (S_T) de un sistema formado por tres capas: pirita ($d \sim 180$ nm), magnetita ($d \sim 66$ nm) y metal ($d \sim 6$ nm). Utilizando los valores de las propiedades de transporte mostrados en la tabla 5.1, obtenemos un valor de S_T que está claramente influenciado por la capa metálica y es función de la concentración de Co, siendo $S_T = -2 \mu\text{V/K}$ si consideramos una capa de Fe, y $S_T = -20 \mu\text{V/K}$ si consideramos una aleación como la que se observa el comienzo de la presente etapa.

Capas	Espesor (nm)	Resistividad ($\Omega \text{ cm}$)	Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	
Pirita	180	0.01	-50	
Óxido	66	10	-100	
Aleación	6	$5 \cdot 10^{-5}$	7	$S_T = -2 \mu\text{V/K}$
Metal	Fe	$7 \cdot 10^{-5}$	-12	$S_T = -20 \mu\text{V/K}$

Tabla 5.1.- Datos utilizados en el cálculo del coeficiente Seebeck (S_T) de un sistema de tres capas: Pirita + Óxido + Metal, donde el metal se consideran dos alternativas para la fase metálica, una aleación Fe-Co ó una capa sólo de Fe (ver texto para más detalles).

En resumen, las evoluciones de la resistencia y del coeficiente Seebeck observadas en esta etapa vienen determinadas por la desaparición de la aleación Fe-Co. No obstante, de acuerdo con la segunda hipótesis planteada, dicha desaparición no se produce completamente, quedando un exceso de metal en la capa de óxido que domina las propiedades de transporte, como se muestra en el ajuste realizado. En el dibujo 5.4 se representa de forma esquemática la distribución de las fases presentes en la muestra “P”. Cabe destacar que en esta representación se ha tenido en cuenta la aproximación anterior, considerándose el óxido y el exceso de metal separados en capas diferentes.



Dibujo 5.4.- Representación esquemática de la distribución en capas de la muestra "f" al final de la tercera etapa de la sulfuración. En esta representación se han considerado separados el óxido y el exceso de metal en capas diferentes, tal como se ha aproximado en el cálculo realizado de las propiedades de transporte de esta muestra (ver texto).

2.4 Cuarta etapa

La cuarta y última etapa del proceso de sulfuración comienza con la película esencialmente formada por dos capas: una primera capa de pirita dopada con Co y una segunda de ferrita de cobalto, aunque en la parte más profunda de la capa de ferrita de cobalto existe un exceso de metal (Fe-Co) en coexistencia con el óxido. Hasta este punto del proceso, el crecimiento de la capa de pirita se ha producido a partir de la capa metálica Fe-Co situada en la parte más profunda de la película. Al inicio de esta última etapa, sin embargo, la fase metálica Fe-Co se encuentra prácticamente agotada, por lo que el suministro de átomos de Fe y de Co para la formación de pirita debe proceder del óxido y consecuentemente agotarlo. Sin embargo, dado que la resistividad del óxido es varios órdenes de magnitud superior a la de la pirita, su influencia en las propiedades de transporte es prácticamente nula, por lo que la evolución tanto de la resistencia como del coeficiente Seebeck no pueden reflejar de forma directa su desaparición. De hecho, sólo la evolución del máximo de difracción del óxido y los análisis de resultados de RBS (Figuras 4.5a y 4.10, respectivamente) de la muestra "f", al comienzo de esta etapa, y la muestra "g", al final de la misma, corroboran claramente la desaparición del mismo. Por esta razón, la evolución de la resistencia y del coeficiente Seebeck debe ser, igual que en la etapa anterior, consecuencia directa de la desaparición del metal residual que se encuentra en coexistencia con el óxido.

Por otro lado, si el descenso del coeficiente Seebeck es debido a la desaparición de la fase metálica, cabría esperar que el mecanismo involucrado en el proceso fuese similar al expuesto en la fase anterior. No obstante, la existencia de un cambio (ralentización) en la evolución tanto de ρ como de S entre el final de la tercera y el principio de la cuarta etapa, indica un cambio en los procesos involucrados (Figura 5.6). Si además tenemos en cuenta que dicha desaparición se produce a lo largo de toda la etapa y de forma paralela al agotamiento del óxido, es posible pensar que ambos procesos estén ligados, lo que significa que la evolución observada en las propiedades de transporte in situ puede considerarse una medida indirecta de la desaparición de la ferrita.

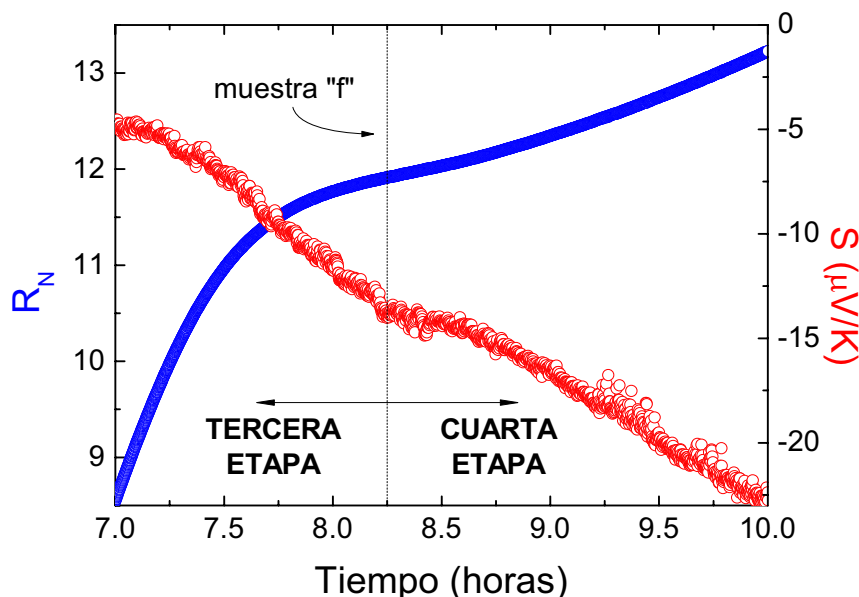


Figura 5.6.- Transición entre la tercera y la cuarta etapa donde se produce una ralentización tanto en la evolución de la resistencia como del coeficiente Seebeck.

De esta forma, igual que se planteó en la primera etapa del proceso de sulfuración, aunque la reacción de formación esperada para la obtención de pirita a partir de óxido es la expresada en la Ec. 5.1, que involucra la formación de SO_2 , existen varios factores que indican que dicha reacción no se produce en este proceso:

(i) En primer lugar, dado que el óxido no se encuentra en la superficie de la película, para que esta reacción pueda darse debería existir un aporte de azufre desde la superficie hacia la intercara pirita-óxido, lo que implicaría la formación de la pirita en la intercara interna de la capa. En este sentido, los análisis de RBS muestran que el

incremento de Co observado en la superficie de la muestra “F” (tercera etapa) queda desplazado hacia el interior de la capa de pirita en la muestra “g” (cuarta etapa), lo que pone de manifiesto que la formación de la pirita se produce en la intercara externa de la película a través de la migración catiónica hacia la superficie y en contra de una difusión de azufre hacia el interior. Notar, que aunque dicha acumulación de Co se conserve al final de la etapa, cabe esperar que tienda a desaparecer por la redistribución del mismo a lo largo de la película, siendo su desaparición únicamente cuestión de tiempo.

(ii) En segundo lugar, si existiese la formación de SO_2 , éste se acumularía bajo la pirita, produciendo una deformación estructural que no se observa. También podría difundirse a través de la capa de pirita formada, sin embargo, en los resultados de los análisis de RBS no se detecta ni la presencia de oxígeno en la capa de pirita, ni un aumento del azufre sobre la estequiometría de la pirita.

Por tanto, si la formación de pirita a partir del óxido no se produce liberando SO_2 , y su mecanismo continúa siendo a través de la migración de vacantes catiónicas desde la superficie hacia el volumen, parece claro que la descomposición del óxido debe producirse sin la participación de azufre. En esta situación, dicha descomposición viene favorecida por dos factores: por un lado, la difusión de cationes hacia la superficie debe producir un aumento de vacantes en el óxido (efecto Kirkendall [12, 13]), lo que provoca la disminución de su estabilidad. Por otro lado, la proximidad de la ferrita al sustrato puede facilitar la reacción del O con los elementos del sustrato en una eventual descomposición del óxido, un hecho que explica la interdifusión entre película y sustrato al final del proceso (muestra “g”).

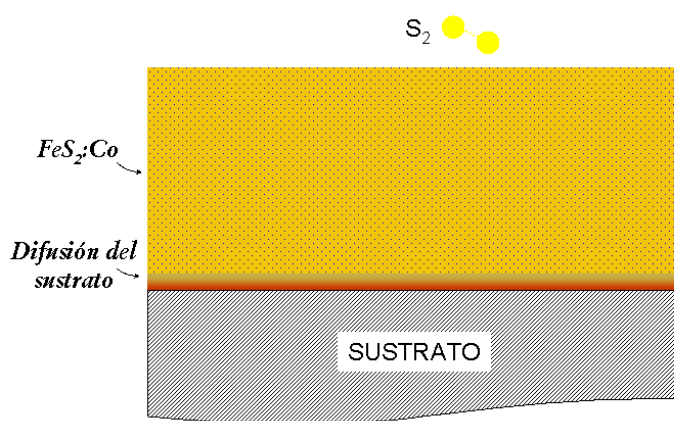
En conclusión, los procesos que se producen en esta etapa son dos:

(1) Primeramente, el aumento de la densidad de vacantes catiónicas en el óxido y su proximidad con el sustrato favorecen la descomposición del mismo, reaccionando el O con los elementos del vidrio y precipitando el Fe y el Co del óxido en forma metálica.

(2) En segundo lugar, esta precipitación de átomos de Fe y de Co alimentan el exceso de metal que existía previamente en la zona del óxido, un hecho que impide su agotamiento y queda reflejado en la cinética observada en la variación del coeficiente Seebeck y de la resistencia in situ durante a lo largo de toda la etapa.

Al final de esta etapa, R y S quedan determinados por las propiedades de la capa de pirita, unas propiedades que apenas han sufrido cambios desde la segunda etapa donde se produce su dopado, pero que han quedado enmascaradas por las fases de menor resistividad con las que ha coexistido durante su proceso de formación.

Por tanto, se puede concluir que el proceso de formación de pirita se produce por migración catiónica desde el volumen hacia la superficie. Dicha difusión de cationes implica tanto la difusión de átomos de Fe como de átomos de Co, de forma que la formación de FeS_2 y su dopaje con Co se produce de forma simultánea durante todo el proceso. Cabe destacar que la presencia de óxido en las películas iniciales no supone una barrera para la difusión de los cationes hacia la superficie, permaneciendo en la película hasta la parte final del proceso, donde sucede su agotamiento. El dibujo 5.5 muestra el esquema de capas en la muestra “g” al final del proceso de formación.



Dibujo 5.5.- Representación esquema de la distribución en capas de la muestra “g” al final del proceso de sulfuración.

2.5 Enfriamiento de la muestra

Una vez completado el proceso de sulfuración se enfría el sistema de forma controlada a un ritmo constante de 60 K/h. La evolución de la resistencia durante el enfriamiento muestra un comportamiento semiconductor aumentando la resistencia eléctrica al disminuir la temperatura desde $R \sim 120 \, \Omega$ a $T \sim 570 \, \text{K}$ hasta $R \sim 170 \, \Omega$ a temperatura ambiente (Figura 5.7). Dado que la pirita es la única fase observada por DRX al finalizar la cuarta etapa, el comportamiento de la resistencia se puede atribuir a las propiedades de la misma.

En general, la pirita no dopada en lámina delgada muestra una conductividad tipo-p, independientemente de la técnica de preparación utilizada [30]. Este hecho ha sido extensamente estudiado, demostrando que las propiedades de conducción en el FeS_2 están dominadas por niveles de defectos en la banda prohibida, principalmente niveles aceptores, creados por la existencia de vacantes catiónicas en su red [31]. En una conducción dominada por la excitación térmica de portadores desde niveles de energía en la banda prohibida, la resistencia eléctrica suele mostrar un comportamiento del tipo:

$$\text{Ec. 5.6} \quad R = R_0 \cdot e^{\frac{E_{A,D}}{k_B T}}$$

donde R es la resistencia eléctrica, R_0 es la resistencia residual, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura expresada en grados Kelvin y $E_{A,D}$ es la energía del nivel correspondiente, ya sea aceptor (E_A) o donador (E_D).

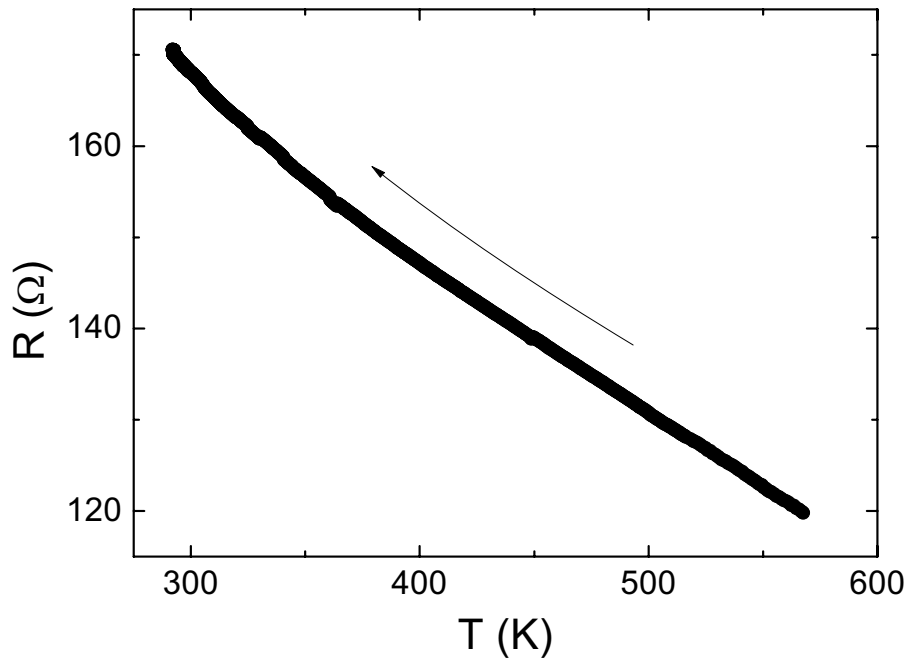


Figura 5.7- Evolución de la resistencia de la muestra "g" con la temperatura durante el enfriamiento del sistema al finalizar el proceso. La flecha indica la dirección del proceso.

De acuerdo con esta expresión, en una representación tipo Arrhenius es de esperar que la variación de la resistencia con la temperatura dé una respuesta lineal, donde la

pendiente depende de la energía del correspondiente nivel aceptor o donar. Sin embargo, la evolución de la resistencia durante el enfriamiento tanto en el caso de la sulfuración de las bicapas Fe-Co (Figura 5.8a) como en el caso de la sulfuración de la película de Fe (Figura 5.8b), presenta una curvatura que no se ajusta con la Ec. 5.6.

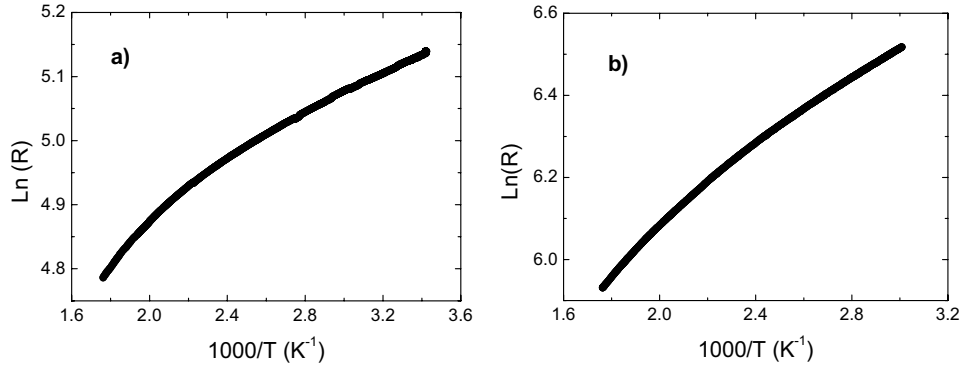


Figura 5.8.- Representación de Arrhenius de la evolución de la resistencia eléctrica durante el enfriamiento del sistema al finalizar el proceso de sulfuración de a) una bicapa Fe-Co (muestra "g") y b) una película de Fe.

Este comportamiento ha sido observado previamente por otros autores, en diferentes tipos de semiconductores [32 - 36]. La curvatura observada puede responder a diversos mecanismos de conducción en función del rango de temperaturas en el que ocurra. Por un lado, el mecanismo dominante a bajas temperaturas ($T < 40$ K) es el conocido como "hopping", que considera una conducción de portadores en niveles localizados entre sitios adyacentes [31, 36]. Por otro lado, en películas policristalinas a temperaturas más elevadas se ha propuesto un mecanismo controlado por emisión térmica, similar al descrito por la Ec. 5.6, pero en el que los niveles de energía en la banda prohibida originados por los defectos presentes en la película (tanto en el interior de los grano como en las fronteras) presentan una dispersión que da lugar al ensanchamiento de dicho nivel [31]. De esta forma, para introducir esta dispersión en la Ec. 5.6, se asume una distribución gaussiana de los estados creados por los defectos (Ec. 5.7),

$$\text{Ec. 5.7} \quad f(E) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(E_m - E)^2}{2\sigma^2}} dE$$

donde $f(E)$ es la distribución gaussiana de energías, E_m es la energía media de la banda y σ la dispersión media. Realizando la convolución de las ecuaciones Ec. 5.6 y Ec. 5.7 [6] obtenemos la expresión:

$$\text{Ec. 5.8} \quad R = R_0 \cdot e^{\frac{E_m}{k_B T} - \frac{\sigma^2}{2k_B^2} \left(\frac{1}{T}\right)^2}$$

Para poder hacer una representación tipo Arrhenius tomamos logaritmos en ambos lados de la expresión anterior,

$$\text{Ec. 5.9} \quad \ln R = \ln R_0 + \frac{E_m}{k_B T} - \frac{\sigma^2}{2k_B^2} \cdot \left(\frac{1}{T}\right)^2$$

En esta expresión se observa claramente que el término cuadrático es el responsable de la curvatura de la resistencia en la representación de Arrhenius, corroborando el papel que juega la dispersión de los defectos presentes en la película. Por tanto, siguiendo este razonamiento, se ha utilizado la expresión descrita por la Ec. 5.9 para ajustar los datos experimentales mostrados en las figuras 5.8a y 5.8b, de películas de pirita obtenidas a partir de películas de Fe-Co y de Fe. En la figura 5.9 se observa que el ajuste de la resistencia de la película de Fe mostrado, reproduce fielmente la curvatura descrita por los datos. En este caso el resultado del ajuste sitúa la banda de defectos a una energía de $E_m = 0.095 \pm 0.045$ eV por encima de la banda de valencia, como corresponde a un nivel aceptor. En el caso de la bicapa Fe-Co (Figura 5.10), sin embargo, el ajuste no reproduce la curvatura de los datos experimentales, por lo que no es posible obtener un valor fiable de la energía del estado.

En este punto hay que tener en cuenta que la muestra “g” está formada mayoritariamente por pirita dopada con Co, es decir, $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ con $x = 0.16$. En este caso, la sustitución de iones Fe^{2+} por iones Co^{2+} [37, 38] introduce estados en la banda prohibida cerca de la banda de conducción de la pirita además del nivel de defectos que presenta la pirita sin dopar (vacantes catiónicas). La existencia de los dos niveles es esperable, dado que el Co no se introduce en la red de la pirita aniquilando estas vacantes, sino durante el proceso de sulfuración participando activamente en su formación.

Por lo tanto, teniendo en cuenta la asimetría de la curvatura mostrada por la resistencia en la figura 5.10, se han ajustado los datos del enfriamiento de la muestra “g” considerando la existencia de dos niveles, uno donador cerca de la banda de conducción y otro aceptor cerca de la banda de valencia, cada uno contribuyendo en un rango diferente de temperaturas.

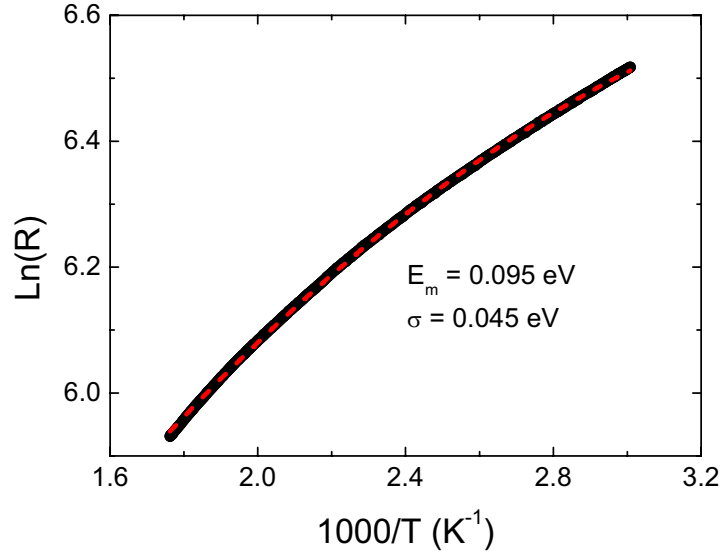


Figura 5.9.- Representación de Arrhenius de la evolución de la resistencia eléctrica de la película de Fe sulfurada, durante el enfriamiento del sistema. El ajuste de los datos se ha realizado aplicando la Ec. 5.9.

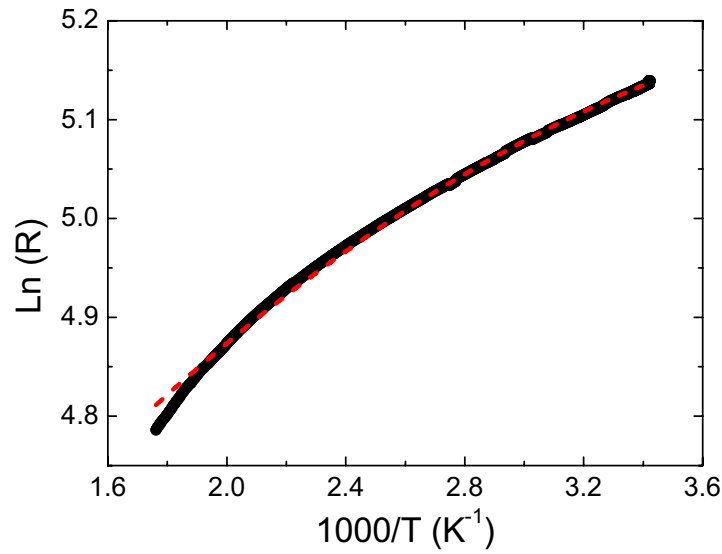


Figura 5.10.- Representación de Arrhenius de la evolución de la resistencia eléctrica de la muestra "g" durante el enfriamiento del sistema. El ajuste de los datos se ha realizado aplicando la Ec. 5.9.

El resultado de este ajuste se presenta en la figura 5.11, y muestra un nivel a $E_m = 0.023 \pm 0.016$ eV y otro a $E_m = 0.084 \pm 0.050$ eV. Puesto que la energía del nivel aceptor es similar a la obtenida en la película de Fe, la densidad de vacantes catiónicas

en la película “g” será similar a la de la película de Fe. Esto corrobora que el Co no rellena vacantes de Fe. En la figura 5.12 se ilustra la posición de los niveles donador y aceptor ($E_m = 0.023 \pm 0.016$ eV y $E_m = 0.084 \pm 0.050$ eV, respectivamente).

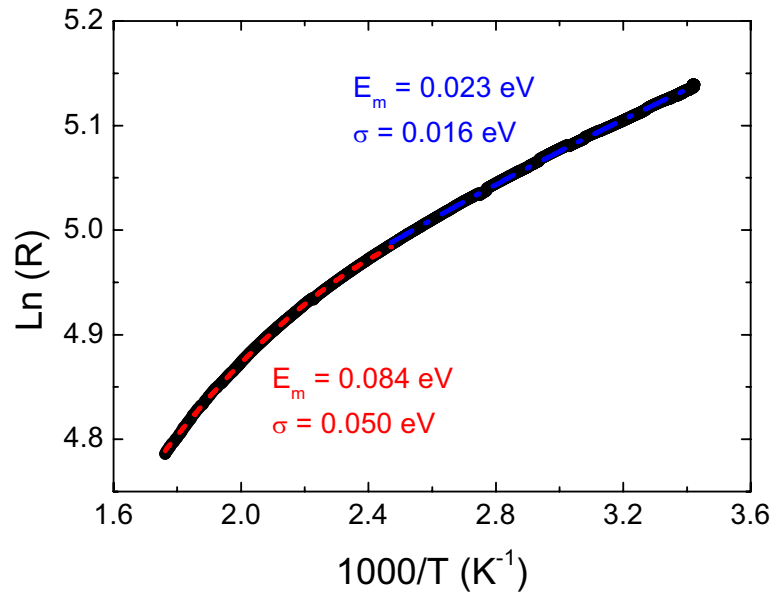


Figura 5.11.- Representación de Arrhenius de la evolución de la resistencia eléctrica de la muestra “g” durante su enfriamiento. Los ajustes se han realizado aplicando la Ec. 5.9 considerando dos niveles, aceptor y donador, en la banda prohibida.

En este esquema destaca la cercanía del nivel donador a la banda de conducción. Esta posición es coherente con la aportada en estudios previos en el sistema $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ [37, 39], donde se muestra que a medida que x aumenta dicho estado se ensancha llegando a solapar con la banda de conducción. Entonces se observa un comportamiento metálico del compuesto. El valor de x para el cual se produce este solapamiento varía en función de la naturaleza del material. En monocristales es de $x = 0.005$ según R.N. Chandler et al. [37] y en película delgada $x = 0.08$ según J. Oertel et al. [17]. En nuestro caso, la muestra con mayor contenido en Co es la muestra “g” con un valor de $x = 0.16 \pm 0.04$, que, como se ha mostrado, aún presenta comportamiento semiconductor. Aunque el origen de estas discrepancias no está claro, dado que la energía de las bandas está influida por el entorno, factores como la densidad de vacantes catiónicas o el tamaño de grano pueden estar jugando un papel determinante en la posición del estado introducido por los iones Co^{2+} en la red de la pirita.

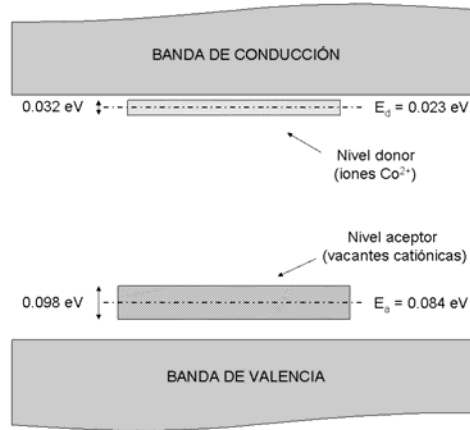


Figura 5.12.- Esquema de niveles del compuesto $\text{Co}_{0.16}\text{Fe}_{0.84}\text{S}_2$ según el ajuste realizado de la evolución de la resistencia de la muestra “g” con la temperatura durante el enfriamiento del sistema.

Por tanto, la evolución de la resistencia de la película “g” durante el enfriamiento, muestra un esquema de niveles con dos bandas defecto, uno cerca de la banda de valencia, provocado por las vacantes catiónicas propias de la pirita en forma de lámina delgada, y otro cerca de la banda de conducción, debido al dopaje con Co y que determina el tipo de conductividad de la película obtenida.

2.6 Propiedades a temperatura ambiente

Por último, una vez enfriado el sistema se ha llevado a cabo la caracterización eléctrica de la película ex situ a temperatura ambiente. El resultado de esta caracterización da unos valores de la resistividad y del coeficiente Seebeck de $\rho = 1.1 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ y $S = -52 \mu\text{V/K}$, respectivamente, como se muestra en la tabla 4.5. De los datos publicados en la literatura sólo J. Oertel et al. [17] muestran la variación de ρ y S de películas delgadas de pirita dopadas con Co, en función de la concentración de Co que pueden observarse en la figura 5.13, donde se aprecian unos valores del orden de los obtenidos en esta tesis, aunque algo más bajos en el caso del coeficiente Seebeck.

A partir de los valores de resistividad eléctrica se pueden estimar las movilidades de los portadores en la pirita obtenida. Para ello podemos considerar la expresión que relaciona ambas magnitudes para el caso de una conducción a dos bandas como la que presenta la muestra “g”:

Ec. 5.10
$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p$$

donde σ es la conductividad, e la carga del electrón, n y μ_n la densidad y movilidad de electrones, y p y μ_p la densidad y movilidad de huecos, respectivamente.

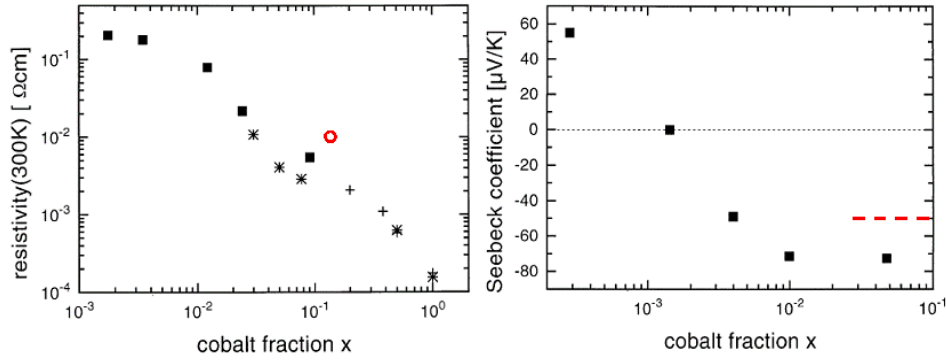


Figura 5.13.- Representaciones extraídas del artículo publicado por J. Oertel et al. [17] en la que se presentan los valores de resistividad y coeficiente Seebeck a temperatura ambiente, para películas de pirita dopadas con Co, en función de la cantidad de Co. El círculo rojo y la línea discontinua roja indican los valores de resistividad y Seebeck, respectivamente, obtenidos en este trabajo.

En primer lugar, considerando que cada ión Co^{2+} aporta un electrón, y cada vacante catiónica de la red aporta un hueco, la estimación de las densidades de portadores se puede estimar a partir de los datos de RBS/ERDA. De esta forma, la densidad máxima de electrones a temperatura ambiente (suponiendo que todos ellos están térmicamente excitados) es $n \sim 3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, donde se ha tenido en cuenta la cantidad de Co en la película de pirita así como su espesor. Si asumimos que todos los defectos de red, o al menos en su mayoría, son vacantes catiónicas [6, 7], podemos estimar la densidad de huecos a partir de los datos de la estequiometría obtenidos por RBS/ERDA. De esta forma, se obtiene un resultado para la densidad de huecos de $p \sim 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, donde se ha tenido en cuenta la cantidad de átomos de S, Fe y Co obtenidos por RBS y el espesor de la película. Como es de esperar, dado el tipo de conductividad de la película, el valor de n resultante de la estimación es casi un orden de magnitud superior al de huecos. Si además tenemos en cuenta que las movilidades de los electrones en los semiconductores, en general, son superiores a la de los huecos (p) ($\mu_n \approx 100 \mu_p$ en monocristales de pirita [40]), la expresión descrita en la Ec. 5.10 se puede simplificar como:

Ec. 5.11
$$\sigma \approx en\mu_n$$

Hasta ahora, sin embargo, se ha supuesto que todos los electrones aportados por los átomos de Co estaban excitados en la banda de conducción, lo cual puede resultar una

aproximación límite en función, claro está, de la temperatura a la que se trabaje. En este sentido, la fracción de electrones excitados térmicamente viene dada aproximadamente por $e^{-E_m/2k_B T}$ [41]. Por consiguiente, para un nivel donador situado a una energía $E_m = 0.023$ eV por debajo de la banda de conducción, la fracción de portadores excitados es del orden del 64%. Sustituyendo estos valores en la Ec. 5.11 se obtiene un valor de la movilidad de $\mu_n \sim 0.3$ cm²/V s.

Los valores de las movilidades de los electrones publicados en la literatura para películas de piritita dopadas con Co varían desde $\mu_n \sim 0.1$ cm²/V s a bajas concentraciones de Co ($x \sim 3 \cdot 10^{-3}$) hasta 2.5 cm²/V s para concentraciones de $x > 0.02$ [17], aunque B. Thomas et al. [38] muestran un valor de $\mu_n \sim 1.4$ cm²/V s para una concentración de $x = 0.03$. La discrepancia entre el valor estimado y los de la literatura puede deberse a la cantidad de portadores eléctricamente activos, ya que mientras que en este trabajo se ha estimado una fracción de portadores excitados del 64%, la fracción de portadores que tanto J. Oertel et al. como B. Thomas et al. indican como eléctricamente activos es del 25% y 15%, respectivamente. Sin embargo, los niveles de energía de los electrones en la banda prohibida obtenidos en esta tesis y los calculados por J. Oertel resultan del mismo orden (0.023 eV y entre 0.037 eV y 0.007 eV, respectivamente), lo que implica que además de la excitación térmica, debe existir un ritmo elevado de recombinación que está limitando la densidad de electrones que contribuye activamente a la conducción. De esta forma, si utilizamos la fracción de portadores que afirman estos autores que están eléctricamente activos ($\sim 15\% - 25\%$), la estimación de la movilidad de los electrones en nuestras películas tienen un valor que varía entre $\mu_n \sim 1.5$ cm²/V s y 0.75 cm²/V s.

Por otro lado, si atendemos al valor mostrado por el coeficiente Seebeck, podemos estimar la relación existente entre las movilidades de ambos tipos de portadores. Para ello consideramos el modelo propuesto por J.R. Ares [6] para una conducción a dos bandas:

$$\text{Ec. 5.12} \quad S = -\frac{k_B}{e} \left\{ \frac{\frac{n}{p} \frac{\mu_n}{\mu_p} - 1}{\frac{n}{p} \frac{\mu_n}{\mu_p} + 1} \left(2 + \frac{E_G}{2k_B T} \right) + \frac{3}{4} \ln \frac{m_n}{m_p} - \frac{1}{2} \ln \frac{n}{p} \right\}$$

donde E_G es la energía de la banda prohibida, k_B la constante de Boltzmann y m_n y m_p las masas de los electrones y de los huecos, respectivamente. Despejando el cociente de movilidades de la Ec. 5.12 se obtiene:

$$\text{Ec. 5.13} \quad \frac{\mu_n}{\mu_p} = \frac{1 + A}{\frac{n}{p} \cdot (1 - A)}$$

donde A viene dado por

$$\text{Ec. 5.14} \quad A = \frac{\frac{1}{2} \ln \frac{n}{p} - \frac{3}{4} \ln \frac{m_n}{m_p} - \frac{e \cdot S}{k_B}}{2 + \frac{E_G}{k_B T}}$$

Teniendo en cuenta un valor de $E_G = 1\text{eV}$ [42], una temperatura de $T = 300\text{ K}$ y una relación de masas $m_n/m_p = 2.2 \pm 0.7$ [43], obtenemos una relación de las movilidades $\mu_n/\mu_p \sim 0.3 - 0.2$ para el rango de portadores eléctricamente activos antes mencionado ($\sim 15\% - 25\%$, respectivamente). Esta relación de movilidades, sin embargo, establece que la movilidad de los huecos es mayor que la de los electrones, un resultado que en general, y en la pirita en particular, sucede a la inversa. Por tanto, considerando todo lo visto hasta ahora, pueden estar sucediendo tres cosas: (a) el ritmo de recombinación en las películas de pirita es muy elevado disminuyendo la densidad de portadores eléctricamente activos; (b) la estimación de la densidad de huecos está subestimada; (c) una combinación de las anteriores. Para analizar las posibles causas vamos a considerar los dos casos límite:

a) En el primero de los casos, para alcanzar un cociente de movilidades $\mu_n/\mu_p \sim 1$ sería necesario tener un elevado ritmo de recombinación, de forma que la densidad de electrones activos sea del orden del 90% de los electrones excitados, una fracción que sube hasta el 98% para $\mu_n/\mu_p \sim 3$ y el 99.5% para tener $\mu_n/\mu_p \sim 10$, como en el caso de B. Thomas et al. [38].

b) En el segundo de los casos, dando por buenos los datos de J. Oertel et al. y B. Thomas et al. de la fracción de electrones eléctricamente activos ($\sim 15\% - 25\%$), para obtener un cociente $\mu_n/\mu_p \sim 1$ la densidad total de huecos debe ser de $p \sim 1.5 \cdot 10^{21} -$

$3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente, lo que corresponde con una estequiometría $S/(\text{Fe}+\text{Co}) \sim 2.2 - 2.4$, respectivamente.

A la luz de estos resultados, parece claro que la situación descrita es fruto de la combinación de ambos factores. Por un lado, B. Thomas et al. obtienen un tiempo de decaimiento de los portadores inferior a 10ns, lo que, sin duda, da lugar a un elevado ritmo de recombinación de los electrones en la pirita dopada con Co. Este elevado ritmo de recombinación puede venir determinado, no sólo por la densidad de vacantes existente, sino por la presencia de defectos de red tanto en el volumen como en las fronteras de grano. Por otro lado, es un hecho conocido que la pirita es un material que presenta una elevada densidad de defectos, lo cuales, como se ha visto, afectan de forma decisiva a sus propiedades de transporte.

En conclusión, la pirita dopada con Co obtenida al final del proceso de sulfuración, contiene una densidad de portadores tanto n como p elevada, $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, de los cuales sólo una fracción contribuye a la conducción, probablemente $< 10\%$. Además se ha estimado un valor de la movilidad de los electrones del orden de $\mu_n \sim 1 \text{ cm}^2/\text{V s}$, asumiendo un cociente de las movilidades que debe ser $\mu_n/\mu_p > 1$.

2.7 Influencia de la temperatura

Además del estudio de las propiedades in situ durante el proceso de sulfuración de las bicapas Fe-Co, se han llevado a cabo sulfuraciones variando la temperatura del proceso. Estas sulfuraciones han sido realizadas en el sistema de sulfuración auxiliar que resulta muy útil en este caso porque abarca un rango de temperaturas mucho más amplio. No obstante, este sistema, no está equipado para la toma de medidas eléctricas durante el proceso de sulfuración.

Los espesores medios de las bicapas utilizadas en este caso son de $d_{\text{Tot}} \sim 90 \text{ nm}$ ($d_{\text{Fe}} \sim 60 \text{ nm}$ y $d_{\text{Co}} \sim 27 \text{ nm}$), lo que se traduce en una relación atómica nominal Fe/Co ~ 2.5 . Las películas preparadas fueron sulfuradas durante 20 horas a temperaturas variando entre 523 K y 773 K. La rampa de temperaturas en todos los casos se ajustó para alcanzar la temperatura máxima en dos horas. Asimismo, el enfriamiento del sistema se realiza de la misma manera para todos los casos dejando enfriarse el horno una vez alcanzado el tiempo máximo de sulfuración.

Como resultado del proceso de sulfuración, los espesores de las bicapas aumentan hasta valores que varían entre 255 nm y 310 nm, en función de la temperatura del proceso. Estos espesores suponen un incremento entre 2.8 y 3.7 veces el valor del espesor inicial. Concretamente para $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, el incremento es de 3.1, un valor que es algo superior al obtenido en la sulfuración en el sistema in situ a $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta d = 2.7$).

La caracterización estructural (DRX) de las películas obtenidas muestra en todos los casos la pirita como única fase cristalizada. La figura 5.14a muestra los valores obtenidos del parámetro de red y el tamaño de cristalito, obtenidos del análisis de los patrones de difracción, en función de la temperatura de sulfuración (T_s). Estos resultados están representados junto a los obtenidos de sulfuraciones de películas de Fe en las mismas condiciones. En esta figura se observa una disminución del parámetro de red en las películas de pirita sin dopar por debajo del valor marcado por el material en volumen, que se ha relacionado con un aumento de defectos en la red de la pirita (tanto vacantes de hierro como de azufre) y que ha sido observado previamente tanto en cristales [44] como en películas delgadas [45]. Por el contrario, el parámetro de red en las películas dopadas con Co aumenta con la temperatura de preparación hasta un valor de $a = 5.432 \pm 0.003\text{ \AA}$. Este incremento ya se observaba para $T = 573\text{ K}$ ($a = 5.420 \pm 0.003\text{ \AA}$), aunque resulta mucho menor que el obtenido en las películas preparadas en el sistema in situ ($a = 5.431 \pm 0.003\text{ \AA}$) para la misma temperatura de muestra e igual tiempo de sulfuración. El incremento del parámetro de red con la temperatura de sulfuración debería responder, según lo observado en las muestras del estudio in situ, al aumento del contenido de Co en la pirita ($\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$). De esta forma, comparando con los resultados mostrados por Bouchard [16], dicho incremento del parámetro de red corresponde a un incremento de la cantidad de Co desde $x = 0.04$ hasta $x = 0.19$.

La figura 5.14b muestra la evolución del tamaño de cristalito con la temperatura de sulfuración. Igual que en el caso del parámetro de red, la pirita dopada y no dopada muestran comportamientos diferentes, creciendo en el caso del FeS_2 hasta valores superiores a los 800 nm, y permaneciendo aproximadamente constante en el caso del $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$, con un valor medio de $19 \pm 5\text{ nm}$ para todas las temperaturas. El valor del tamaño de cristalito observado en estas películas coincide con el obtenido en las sulfuraciones realizadas en el sistema de medidas in situ, donde se obtuvo un valor de $19 \pm 3\text{ nm}$ para la muestra “g” al final del proceso ($T_M = 573\text{ K}$).

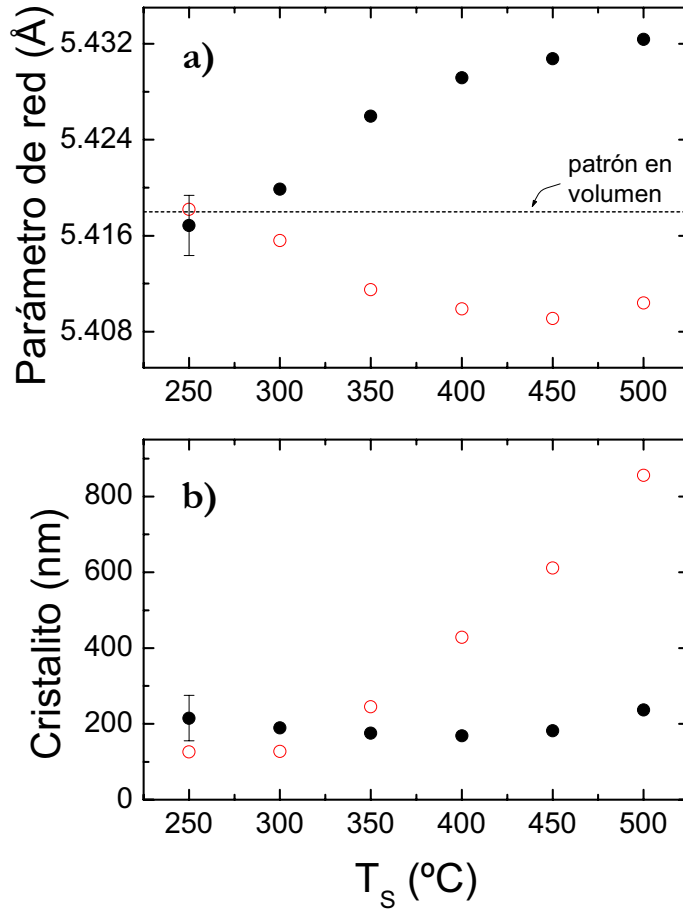


Figura 5.14.- Variación a) del parámetro de red y b) del tamaño de cristalito con la temperatura de sulfuración de las películas de FeS_2 dopadas con Co (círculos rellenos) y no dopadas (círculos vacíos). La línea discontinua indica el valor del parámetro de red en volumen.

Las medidas de RBS/ERDA realizadas en las películas (Figura 5.15) muestran una distribución no-homogénea de Co a lo largo de la película, aumentando su concentración tanto cerca del sustrato como cerca de la superficie de la muestra. Este perfil de distribución se observa para todas las películas, independientemente de la temperatura utilizada. Dicho perfil puede, por tanto, dividirse en tres capas:

(i) *Pirita superficial rica en Co*. Esta capa ocupa el 15% del espesor total y se sitúa cerca de la superficie de la película. Su contenido en Co es del 39% del contenido metálico ($\text{Co}_{0.39}\text{Fe}_{0.61}\text{S}_2$), mostrando un valor de la estequiometría de $\text{S}/(\text{Fe}+\text{Co}) = 2.1$.

(ii) *Pirita dopada con Co*. Esta capa ocupa el 50% del espesor total. La cantidad de Co difundida en esta capa se puede considerar constante para todas las películas dentro del error experimental de la técnica (10%), dando un valor medio de 0.08% respecto del contenido metálico ($\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_{0.92}\text{S}_2$). La estequiometría muestra un valor de $\text{S}/(\text{Fe}+\text{Co}) = 2.1$, similar al obtenido en la capa superficial.

(iii) *Co cerca del sustrato*. Esta capa ocupa el 35% restante del espesor total. La relación atómica S/Co aumenta con T_s en esta capa, en la que además coexisten elementos procedentes del sustrato.

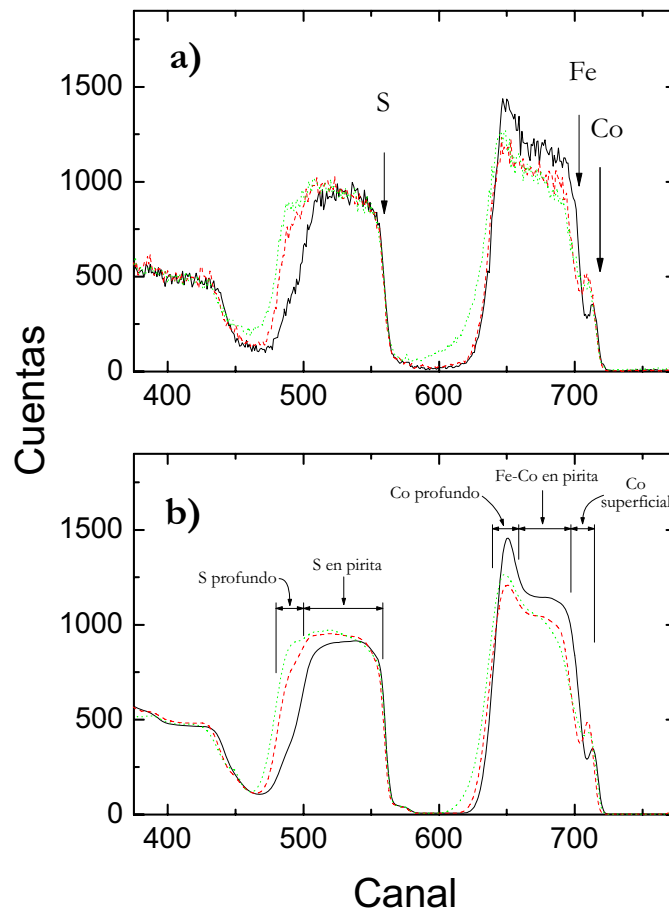


Figura 5.15.- a) Resultados experimentales y b) simulación de las medidas de RBS realizadas en las muestras sulfuradas a $T_s = 250\text{ °C}$ (línea negra continua), $T_s = 350\text{ °C}$ (línea roja discontinua) y a $T_s = 450\text{ °C}$ (línea verde punteada). La posición de los elementos en superficie está marcada por las flechas verticales.

En la distribución de los elementos mostrada por el análisis de las medidas de RBS destaca la concentración constante de Co en la capa central de pirita para todas las temperaturas. Este comportamiento de la concentración de Co está en contradicción con los resultados obtenidos por DRX, que indican un aumento progresivo del contenido en Co con T_s . La comparación del perfil de composición mostrado en la figura 5.15 con el obtenido en la muestra “g” en el otro sistema de sulfuración, muestra diferencias claras que pueden ser debidas a dos factores:

(1) Primeramente, el sistema experimental auxiliar consta de un solo horno, lo que implica que la temperatura del azufre es muy superior en esta sulfuración a la de la sulfuración en el sistema con medidas in situ. Esta diferencia en la temperatura del azufre se traduce en un incremento de la presión total del vapor de azufre (de 16 mbar a 2161 mbar), lo que puede resultar determinante en el proceso de sulfuración, provocando diferencias entre las películas obtenidas.

(2) En segundo lugar, la relación atómica inicial Fe/Co es superior en el caso de la sulfuración realizada en el sistema auxiliar, lo que puede determinar la evolución del perfil de concentración de Co. De hecho, las películas preparadas en el estudio previo con mayor contenido en azufre mostraron un cambio en sus propiedades morfológicas, presentando problemas de adherencia.

La variación de las propiedades de transporte (S y ρ) con la temperatura está mostrada en la figura 5.16 para películas dopadas y no dopadas con Co. El valor del coeficiente Seebeck de las películas dopadas disminuye hacia valores más negativos en el rango de temperaturas $523\text{ K} < T_s < 623\text{ K}$, permaneciendo aproximadamente constante a partir de $T_s = 623\text{ K}$ con un valor de $S \sim -60\text{ }\mu\text{V/K}$. La resistividad medida a temperatura ambiente, por otra parte, aumenta de forma constante con T_s desde $\sim 5 \cdot 10^{-3}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ hasta $\sim 2 \cdot 10^{-2}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$. En particular el coeficiente Seebeck y la resistividad para la bicapa sulfurada a $T = 573\text{ K}$ muestra valores inferiores a los obtenidos de la muestra “g” del sistema de sulfuración con medidas in situ a la misma temperatura y durante el mismo tiempo de preparación. Cabe destacar que el Co que permanece sin difundir bajo la capa de pirita no parece influir en las propiedades de transporte de la película. En este sentido, teniendo en cuenta que los análisis de RBS muestran la difusión de elementos del sustrato en la película es probable que el Co bajo la capa de pirita pueda estar formando algún compuesto aislante.

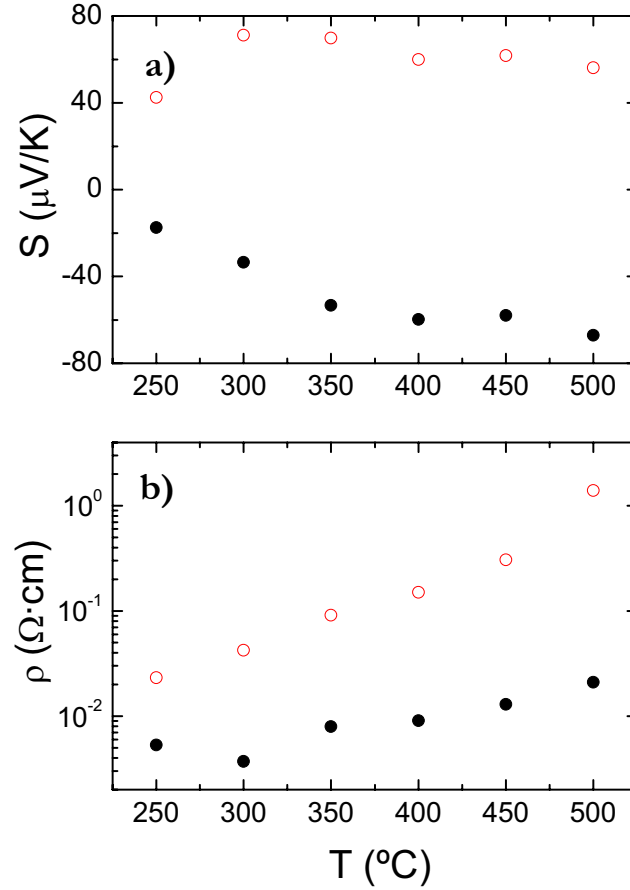


Figura 5.16.- a) Coeficiente Seebeck y b) resistividad eléctrica de las películas de FeS_2 dopadas (círculos rellenos) y no dopadas (círculos vacíos) con Co.

En conclusión, la evolución de las propiedades tanto estructurales (parámetro de red) como de transporte (S y ρ), muestran una evolución con la temperatura de sulfuración, aumentando tanto el parámetro de red como la resistividad en todo el rango de T_s , mientras que el coeficiente Seebeck alcanza valores aproximadamente constantes a partir de $T_s = 623$ K. La comparación de la película preparada en este sistema con la muestra “g” pone de manifiesto diferencias importantes en la distribución del Co a lo largo de la película, que pueden ser debidas tanto a la diferencia en la presión del vapor de azufre, como a la relación Fe/Co presente inicialmente en la bicapa.

3. Conclusiones

- (1) La sulfuración de bicapas Fe-Co en las condiciones experimentales descritas en este trabajo dan lugar a la formación de pirita dopada con Co ($\text{Co}_{0.16}\text{Fe}_{0.84}\text{S}_2$).
- (2) Se ha demostrado que en las condiciones de P y T utilizadas en este trabajo la formación de FeS_2 dopado con Co es directa. No se produce a través de la formación de fases intermedias.
- (3) Se ha comprobado que el proceso de sulfuración de la bicapa Fe-Co se produce por migración catiónica por vacantes desde el volumen hacia la superficie de la película, tanto del Fe como del Co, simultáneamente.
- (4) Durante el recocido inicial de las bicapas se forma una capa de óxido metálico, tanto en la superficie como en la intercara Fe-Co, sin embargo, la presencia de óxidos no altera el proceso de sulfuración.
- (5) El contenido de Co en la capa de pirita en el transcurso del proceso aumenta con el tiempo de sulfuración. Las películas de pirita dopada resultantes muestran una distribución de Co homogénea.
- (6) Se ha comprobado que la difusión de Co a través de FeS_2 es más rápida que la de Fe. El Co no disminuye la densidad de vacantes de catiónicas en el FeS_2 .
- (7) Las propiedades de transporte de las películas de pirita dopada con Co obtenidas, presentan un carácter semiconductor y conductividad tipo-n. La resistividad disminuye respecto de las películas no dopadas y el coeficiente Seebeck se hace negativo.
- (8) Del análisis de las propiedades de transporte se estima que sólo una fracción de los portadores, probablemente inferior al 10%, contribuye activamente a la conducción. La densidad de portadores de ambos signos se ha estimado en torno a $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, aunque la densidad de electrones es superior a la de huecos.
- (9) A partir de la medida de la resistencia con la temperatura se han identificado dos niveles de energía en la banda prohibida, uno cerca de la banda de conducción ($0.03 \pm 0.02 \text{ eV}$) y otro cerca de la banda de valencia (0.09 ± 0.05). El nivel situado cerca de la banda de conducción está asociado a la presencia de los iones Co^{2+} en la red de la pirita, y es el responsable del tipo de conductividad observado. El nivel

situado cerca de la banda de valencia es debido a la existencia de vacantes catiónicas en el compuesto.

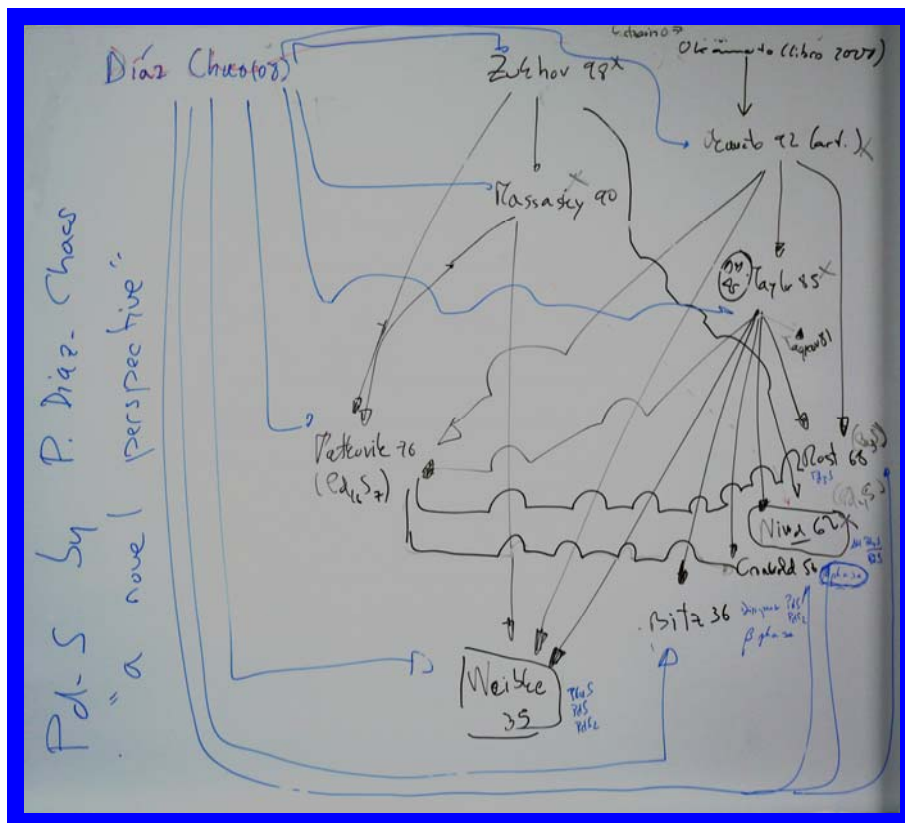
(10) Para relaciones atómicas nominales Fe/Co < 4 se observa una distribución de Co inhomogénea a través de la película

Referencias

- 1.- G. Pimenta, W. Kautek. *Thin Solid Films*. **219** (1992) 37-45.
- 2.- G. Pimenta, W. Kautek. *Thin Solid Films*. **238** (1994) 213-217.
- 3.- B. Thomas, T. Cibick, C. Höpner, K. Diesner, G. Ehlers, S. Fiechter, K. Ellmer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **9** (1998) 61-64.
- 4.- L. Reijnen, B. Meester, A. Goznes, J. Schoonman. *Journal of The Electrochemical Society*. **147** (2000) 1803-1806.
- 5.- G. Pimenta. “Preparação e Caracterização de Películas Finas Semiconductoras de Pirite (FeS₂)”. Tesis Doctoral. Universidade Nova de Lisboa. 1995.
- 6.- J.R. Ares. “Mecanismo de Formación y Tipo de Conductividad en Películas Delgadas de Pirita”. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Febrero 2002.
- 7.- A. Pascual. “La formación de Películas Delgadas de Sulfuros Metálicos Investigada Mediante Medidas In Situ de sus Propiedades de Transporte”. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Junio 2005.
- 8.- K. Hirano, M. Cohen. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. **13**, (1972) 96-102.
- 9.- G. Smestad, A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Tributsch, W.K. Hofmann, M. Birkholz, W. Kautek. *Solar Energy Materials*. **20** (1990) 149-165.
- 10.- J.A. Rodriguez, J. Hrbek, Z. Chang, J. Dvorak, T. Jirsak, A. Maiti. *Physical Review B*. **65** (2002) 235414.1-235414.12.
- 11.- B. Pieraggi, B. MacDougall, R.A. Rapp. *Corrosion Science*. **47** (2005) 247-256.
- 12.- A.D. Smigelskas, E.O. Kirkendall. *Transaction of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*. **171** (1947) 130-142.

- 13.- Y. Yin, R.M. Rioux, C.K. Erdonmez, S. Hughes, G.A. Somorjai, A.P. Alivisatos. *Science*. **304** (2004) 711-714.
- 14.- H. Okamoto. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. **29, 4** (2008) 383-384.
- 15.- “Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter”, Vol. 15b: “Electrical resistivity, thermoelectric power and optical properties”. C. Foiles, Cap. 3.2 “Thermopower of pure metals near room temperature”, p. 50. Ed. Springer-Verlag, 1985.
- 16.- R.J. Bouchard. *Materials Research Bulletin*. **3** (1968) 563-570.
- 17.- J. Oertel, K. Ellmer, W. Bohne, J. Röhrich, H. Tributsch. *Journal of Crystal Growth*. **198/199** (1999) 1205-1210.
- 18.- D.H. Lee, H.S. Kim J.Y. Lee, C.H. Yo, K.H. Kim. *Solid State Communications*. **96, 7** (1995) 445-449.
- 19.- S. Todo, K. Siratori, S. Kimura. *Journal of the Physical Society of Japan*. **64, 6** (1995) 2118-2126.
- 20.- T.E. Whall, M.O. Rigo, M.R.B. Jones, A.J. Pointon. *Journal de Physique*. **38** (1977) C1-229-232.
- 21.- G. Srinivasan, C.M. Srivastava. *Physica Status Solidi b*. **103** (1981) 665-671.
- 22.- R. Dieckmann. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **59, 4** (1998) 507-525.
- 23.- S. Wissmann, V.v.Wurmb, F.J. Litterst, R. Dieckmann, K.D. Becker. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **59, 3** (1998) 321-330.
- 24.- I.-H. Jung, S.A. Decterov, A.D. Pelton, H.-M. Kim, Y.-B. Kang. *Acta Materialia*. **52** (2004) 507-519.
- 25.- G.H Jonker. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **9** (1959) 165-175.
- 26.- J.G. Na. *Journal of Materials Science Letters*. **16** (1997) 195-196.
- 27.- S.S. Bellad, C.H. Bhosale. *Thin Solid Films*. **322** (1998) 93-97.
- 28.- J.G. Na, C.H. Park, N.H. Heo, J. Kim, K. Park. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **10** (1999) 59-62.

- 29.- Y. Tamaura, M. Tabata. *Letters to Nature*. **346** (1990) 255-256.
- 30.- J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *Thin Solid Films*. **431-432** (2003) 511-513.
- 31.- J.R. Ares, A. Pascual, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *Thin Solid Films*. **451-452** (2004) 233-236.
- 32.- J.H. Werner, H.H. Gutter. *Journal of Applied Physics*. **69** (1991) 1522-1533.
- 33.- O. Ka. *Solid State Phenomena*. **37-38** (1994) 201-212.
- 34.- J.H. Werner. *Solid State Phenomena*. **37-38** (1994) 213-218.
- 35.- D.A. Smith, C.S. Nichols. *Solid State Phenomena*. **51-52** (1996) 105-116.
- 36.- N. Hamdadou, A. Khelil, J.C. Berrnède. *Materials Chemistry and Physics*. **78** (2003) 591-601.
- 37.- R.N. Chandler, R.W. Bené. *Physical Review B*. **8,11** (1973) 4979-4988.
- 38.- B. Thomas, K. Ellmer, W. Bohne, J. Röhrich, M. Kunst, H. Tributsch. *Solid State Communications*. **111** (1999) 235-240.
- 39.- S. Lehner, K. Savage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **72** (2008) 1788-1800.
- 40.- G Willeke, O. Blenk, Ch. Kloc, E. Bucher. *Journal of Alloys & Compounds*. **178** (1992) 181-191.
- 41.- N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. "Solid State Physics", p. 562. Ed. Saunders College Publishing, 1976.
- 42.- I.J. Ferrer, D.M. Nevskaja, C. de las Heras, C. Sánchez. *Solid State Communications*. **74, 9** (1990) 913-916.
- 43.- R. Dasbach. "Basic Investigations on Pyrite Thin Films Solar Cells", p. 37. Tesis Doctoral, Universidad de Konstanz, Alemania, 1994.
- 44.- M. Birkholz, S. Fiechter, A. Hartmann, H. Tributsch. *Physical Review B*. **43** (1991) 11926-11936.
- 45.- C. de las Heras, J.L. Martín de Vidales, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *Journal of Materials Research*. **11, 1** (1996) 211-220.



Sulfuro de Paladio (PdS)

Capítulo 6

Sulfuro de Paladio: Formación

1. Introducción: Propiedades Generales del Sulfuro de Paladio

1.1 Estructura

El sulfuro de Pd (PdS) cristaliza en el sistema tetragonal, dentro del grupo cristalográfico $P4_2/m$. Tiene unos parámetros de red $a = 6.429 \text{ \AA}$ y $c = 6.611 \text{ \AA}$, con un volumen de la celda de 273.3 \AA^3 , que contiene 4 átomos de Pd y 4 átomos de S. Los átomos de Pd tienen tres sitios diferentes dentro de la celda (marcados como (1), (2) y (3) en la figura 6.1), mientras el S sólo tiene uno. Los átomos Pd (1) se sitúan en un cuadrado ligeramente alterado de átomos de S. Los átomos Pd (2) y Pd (3), por otra parte, presentan una coordinación rectangular. Las distancias interatómicas entre las diferentes posiciones atómicas son: Pd-S ($2.318 \text{ \AA} - 2.346 \text{ \AA}$), S-S ($3.029 \text{ \AA} - 3.510 \text{ \AA}$) y Pd-Pd ($3.150 \text{ \AA} - 4.144 \text{ \AA}$) [1].

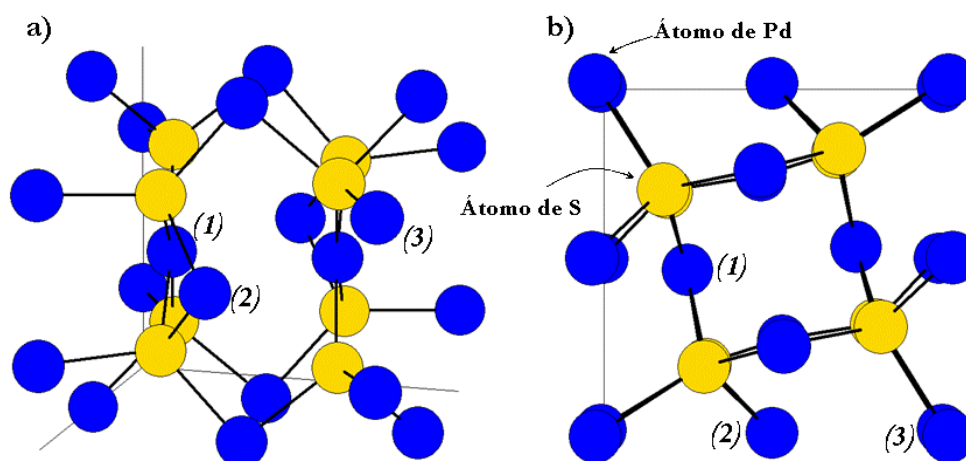


Figura 6.1.- Estructura del sulfuro de Pd, PdS. a) Vista en perspectiva. b) Vista en la dirección (001).

1.2 Propiedades de transporte

En general la literatura relacionada con los sulfuros de Pd es muy escasa. Inicialmente, en el año 1936, Wiebke et al. [2] identificaron las fases Pd₄S, PdS y PdS₂, además de una fase β de alta temperatura. Más tarde, F. Gronvold et al. [3] encontraron una segunda fase, cuya composición está entre la fase β y el PdS, que posteriormente serían identificadas con las fases Pd₃S [4], de alta temperatura, y Pd₁₆S₇ [5], respectivamente.

En particular, los datos publicados sobre las propiedades de transporte de los sulfuros de Pd son casi inexistentes. Sólo dos trabajos [6, 7] presentan datos de resistividades a temperatura ambiente (RT) de algunos sulfuros de Pd. En concreto H. Fischmeister [6] publica valores de la resistividad del Pd₄S, $\rho = 3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, y del Pd_{2.8}S, $\rho = 1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (que más tarde se asignó con la fase Pd₃S), en muestras policristalinas. En este trabajo Fischmeister también menciona unas medidas preliminares realizadas en una muestra de PdS que apuntan a un valor de la resistividad bajo ($\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). El otro trabajo, de Kliche et al. [7], presenta datos de ρ frente a T (para $T \leq \text{RT}$) de PdS policristalino, siendo $\rho(\text{RT}) \sim 1 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$. Kliche et al. también muestran valores del coeficiente Hall R_H frente a T para $T \leq \text{RT}$, con un valor a RT de $|R_H| \sim 5 \text{ cm}^3/\text{C}$ y portadores mayoritarios tipo n.

No existen datos en la bibliografía de otras propiedades eléctricas (movilidad o densidad de portadores, etc.) ni del coeficiente termoeléctrico del PdS, en volumen o en película delgada. Los primeros datos del valor del coeficiente Seebeck de las láminas delgadas de PdS, hasta donde nosotros sabemos, fueron publicados por nuestro grupo [8]. Tampoco existen datos en la bibliografía relativos a otros sulfuros de Pd. En cualquier caso, los bajos valores de resistividad y el elevado valor del coeficiente Seebeck, convierten al PdS en un material prometedor para ser usado en aplicaciones termoeléctricas.

Entre la literatura disponible en los últimos años acerca del PdS, la más abundante trata la formación del compuesto en distintas formas, entre las que destaca la síntesis de nanopartículas de PdS. Estas publicaciones generalmente se limitan a la descripción del método de preparación, de los cuales el más habitual es el método de transporte químico en fase vapor [9 - 12], de hecho, muchos de los métodos de preparación se encuentran bajo patente [13]. Además de este método también se ha utilizado la molienda mecánica para la obtención de PdS en polvo [14]. Por último, llama la

atención el depósito de partículas de PdS en matrices poliméricas para distintas aplicaciones [12, 13, 15 - 17].

No hemos encontrado estudios, hasta la fecha que traten la estructura de bandas del PdS. Medidas de absorción ópticas realizadas por nosotros, y que serán presentadas en este trabajo, indican una anchura de la banda prohibida de 1.68 eV, aunque existe una pequeña absorción a una energía inferior a 1.45 eV, siendo ambas transiciones directas [18, 19]. Sólo otro trabajo ha publicado datos de absorción óptica de PdS en nanopartículas [9], mostrando un comportamiento similar al de películas delgadas de PdS obtenidas en nuestro laboratorio, pero desplazado hacia energías de absorción más altas, debido posiblemente al efecto del tamaño de cristalito. Estos efectos se comentarán en la discusión.

Por último, hay que mencionar los trabajos de Folmer et al. [20] y Savinov et al. [21], quienes estudian las propiedades fotoelectroquímicas del PdS. En ambos casos se obtienen fotocorrientes muy bajas y se hace una estimación de la banda prohibida, siendo < 2 eV en el caso de las medidas fotoelectroquímicas [20] y ~ 1.3 eV en las de fotocatálisis para la generación de hidrógeno [21]. En ambos casos son medidas muy imprecisas y el orden de magnitud de E_G es sólo una estimación. Estos datos se compararán con los expuestos en esta memoria.

Referencias

- 1.- N.E. Brese, P.J. Squattrito, J.A. Ibers. *Acta Crystallographica – Section C*. **41** (1985) 1829-1830.
- 2.- F. Wiebke, J. Laar. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. **224** (1935) 49-61.
- 3.- F. Gronvold, E. Rost. *Acta Chemica Scandinavica*. **10** (1956) 1620-1634.
- 4.- E. Rost, E. Vestersjo. *Acta Chemica Scandinavica*. **22** (1968) 819-826.
- 5.- P. Matkovic, M. El-Boragy, K. Schubert. *Journal of the Less-Common Metals*. **50** (1976) 165-176.
- 6.- H. Fischmeister. *Acta Chemica Scandinavica*. **13**, **4** (1959) 852-853.
- 7.- G. Kliche, J. Köhler, W. Bauhofer. *Zeitschrift für Naturforschung*. **47b** (1992) 383-388.

- 8.- A. Pascual, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C.R. Sánchez. Proceeding of the 22th International Conference on Thermoelectricity, IEEE, Piscataway, New Jersey, 2003. pp. 376-379.
- 9.- M.A. Malik, P. O'Brien, N. Revaprasadu. *Journal of Materials Chemistry*. **12** (2002) 92-97.
- 10.- A. Singhal, V.K. Jain, R. Mishra, B. Varghese. *Journal of Materials Science*. **10** (2000) 1121-1124.
- 11.- J. Cheon, D.S. Talaga, J.I. Zink. *Chemistry of Materials*. **9** (1997) 1208-1212.
- 12.- A. Singhal, D.P. Dutta, A.K. Tyagi, S.M. Mobin, P. Mathur, I. Lieberwirth. *Journal of Organometallic Chemistry*. **692** (2007) 5285-5294.
- 13.- R. Yamamoto. Patente japonesa 61/215661 (1986) 451-456.
- 14.- T. Ohtani, K. Ikeda, Y. Hayashi, Y. Fukui. *Materials Research Bulletin*. **42** (2007) 1930-1934.
- 15.- T. Yamamoto, A. Taniguchi, S. Dev, E. Kubota, K. Osakada, K. Kubota. *Colloid and Polymer Science*. **269** (1991) 969-971.
- 16.- M. Schultz, E. Matijevic. *Colloids and Surfaces*. **131** (1998) 173-179.
- 17.- S. Dey, V.K. Jain. *Platinum Metals Review*. **48** (2004) 16-29.
- 18.- P. Díaz-Chao, I.J. Ferrer, J.R. Ares, C. Sánchez. *Journal of Physical Chemistry C*. **113**, **13** (2009) 5329-5335.
- 19.- I.J. Ferrer, P. Díaz-Chao, A. Pascual, C. Sánchez. *Thin Solid Films*. **515** (2007) 5783-5786.
- 20.- J.C.W. Folmer, J.A. Turner, B.A. Parkinson. *Journal of Solid State Chemistry*. **68** (1987) 28-37.
- 21.- E.N. Savinov, Y.A. Gruzdkov, V.N. Parmon. *International Journal of Hydrogen Energy*. **14**, **1** (1989) 1-9.

Capítulo 7

Sulfuro de Paladio: Resultados experimentales

1. Descripción del proceso de sulfuración

Generalmente se produce a través de un proceso complejo que puede involucrar la formación y cristalización de fases intermedias. Como se ha visto en capítulos anteriores, la evolución del proceso de formación de sulfuros metálicos puede seguirse a través de medidas eléctricas, registrando el cambio producido tanto en la resistencia eléctrica de la película, que dibuja una curva en la que se pone de manifiesto las diferentes etapas existentes en el proceso de formación [1,2].

La figura 7.1 muestra la evolución del proceso de sulfuración de películas delgadas de Pd a través de la medida de la resistencia normalizada a su valor inicial ($R_N = R(t)/R_0$). En este proceso se pueden distinguir cuatro etapas (indicadas con líneas verticales en la figura). Para estudiar la transformación de la película a lo largo de todo el proceso se ha templado el sistema al final de cada uno de los cambios observados en la resistencia, evitando así posibles transformaciones que pudieran sufrir las películas durante el enfriamiento. De esta forma se han investigado las propiedades de las películas en cada una de las fases del proceso ex situ a temperatura ambiente.

El proceso de sulfuración se ha llevado a cabo calentando el horno de la muestra hasta una temperatura de muestra $T_M = 600$ K a un ritmo de 100 K/h. El horno de la fuente de azufre, por otra parte, se ha calentado hasta $T_A = 423$ K a 45.1 K/h, comenzando su calentamiento una vez que T_M se había estabilizado en su valor máximo y produciéndose hasta entonces un calentamiento de T_A hasta 323 K por influencia del horno de la muestra (Figura 7.1).

Nos referiremos a las diferentes muestras obtenidas al final de cada una de las etapas descritas en orden alfabético a medida que avanza en proceso., correspondiendo la

muestra “a” al primer templado, la muestra “b” al segundo, la muestra “c” al tercero y la muestra “d” a la cuarta y última fase. La muestra “e”, también indicada en la figura 7.1, corresponde a la continuación del experimento hasta una duración de 32 horas, pero con la temperatura del azufre ya a $T = 423$ K.

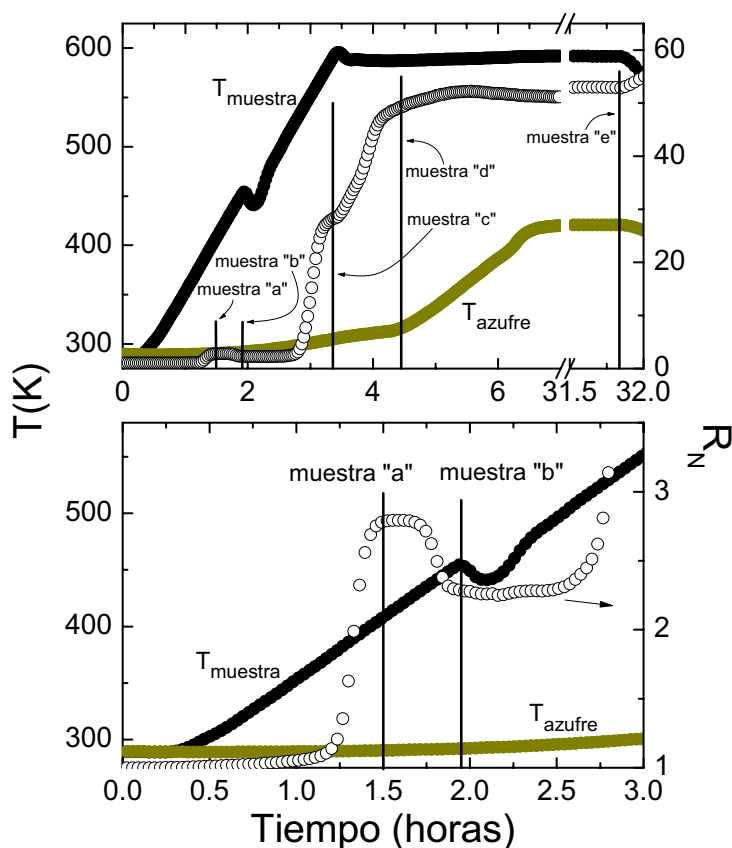


Figura 7.1.- Evolución de las temperaturas de muestra (●) y azufre (●), y de la resistencia in situ normalizada a su valor inicial (○) durante el proceso de formación de PdS. Las líneas verticales indican el punto de templado de las distintas muestras.

Al comienzo del proceso, mostrado en la figura 7.1, se observa un aumento lineal de R_N que responde a la naturaleza metálica de la lámina inicial de Pd. De la dependencia de la resistencia con la temperatura se ha calculado un valor del Coeficiente de Temperatura de la Resistencia (TCR de sus siglas en inglés) de $TCR = (7.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Este valor es algo inferior al mostrado por el Pd en volumen ($TCR = 8.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) [3], lo que puede ser debido al mayor número de defectos que muestran las películas delgadas. Este aumento de R_N continua hasta $t \sim 1.0$ h, lo que corresponde a una

temperatura $T_M = 355$ K, donde se alcanza un valor de $R_N = 1.05$. A continuación la resistencia sufre un cambio brusco aumentando hasta $R_N = 2.8$ a $T_M = 396$ K ($t \sim 1.50$ h). Este punto se considera el final de la primera etapa (muestra “a”). Después la resistencia baja hasta $R_N = 2.3$ a $T_M = 460$ K ($t \sim 1.8$ h), lo que define el final de la segunda etapa (muestra “b”). A partir de este punto la resistencia permanece constante a un valor de $R_N \sim 2.3$ hasta $T_M = 550$ K, momento en el que empieza a subir hasta alcanzar un valor $R_N = 28.5$ ($t \sim 3.3$ h) a una temperatura $T_M = 589$ K, lo que supone el fin de la tercera etapa (muestra “c”). A partir de este punto el valor de la resistencia sigue aumentando, pero con distinta pendiente, mientras la temperatura alcanza su valor máximo de $T_M = 600$ K. A $t \sim 4$ h se produce un último cambio de pendiente y la resistencia permanece constante hasta el final de la cuarta y última etapa, donde llega a un valor de $R_N = 50$ (muestra “d”).

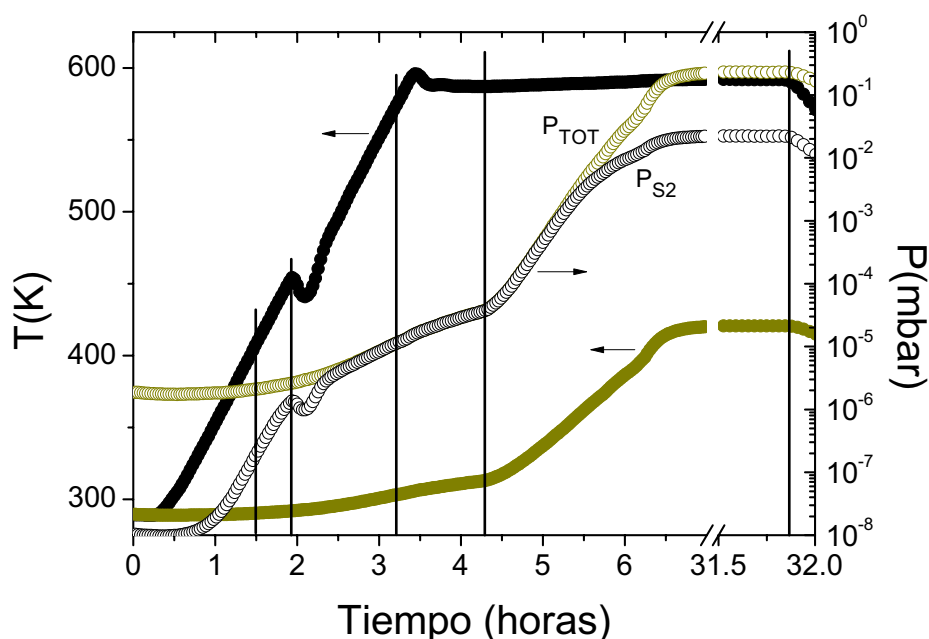


Figura 7.2.- Evolución de las presiones de S_2 (○) y total (○) durante el proceso de sulfuración. Se muestran también las temperaturas de muestra (●) y azufre (●), así como los puntos de templado (ver figura 7.1).

La variación de la presión de azufre durante el experimento viene dada por la temperatura del horno de azufre, que determina la presión total (P_T), y por la temperatura del horno de la muestra que marca la presión parcial de la especie S_2 (P_{S2}). La evolución de P_T y de P_{S2} a lo largo del proceso está representada en la figura 7.2.

Cabe resaltar que el aumento de la temperatura de la fuente de azufre en el intervalo $0\text{h} < t < 4.4\text{h}$ es debido a la influencia del horno de la muestra, y por tanto no está controlado. El incremento de la temperatura de azufre a $t > 4.4\text{h}$, es decir, justo después del final de la cuarta etapa, implica un aumento de la presión total de azufre y, por tanto, de la presión parcial de S_2 , aunque ello no afecta a las propiedades de la película, tal como se mostrará más adelante.

La caracterización de cada una de las películas obtenidas durante la sulfuración se ha llevado a cabo utilizando las diversas técnicas descritas anteriormente. A continuación se describen con detalle los resultados de dichas medidas experimentales.

2. Caracterización

2.1 Estructura

Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 7.3 se muestran los difractogramas de las películas obtenidas en las distintas etapas así como de una película inicial de Pd. En ellos se observa la formación de diferentes fases a lo largo del proceso de sulfuración de las películas de Pd.

El resultado de DRX en la película inicial de Pd indica una estructura cúbica con un parámetro de red $a = (3.900 \pm 0.005) \text{ \AA}$, que resulta igual al mostrado por el patrón de difracción (3.890 \AA [4]) dentro del intervalo marcado por el error de la medida. El tamaño de cristalito por su parte muestra un valor de $(15 \pm 2) \text{ nm}$.

En la muestra “a”, a pesar de la pobre relación señal-ruido de los máximos de difracción, se pueden distinguir tres picos, uno estrecho en $2\theta = 38.1^\circ$, y dos más anchos situados en $2\theta = 39.0^\circ$ y 45.0° (marcados como • y * en la figura 7.3, respectivamente). La difracción del primer máximo mencionado se relaciona claramente con la fase Pd_{16}S_7 , estando su máximo de difracción más intenso situado en $2\theta = 37.68^\circ$, y cuya cristalización es claramente identificable en la siguiente etapa. Los otros dos picos más anchos se identifican con la difracción de la red de paladio metálico que queda en la película. Dado el desplazamiento de estos dos picos respecto de los máximos correspondientes del patrón de difracción (JCPDS-ICDD 46-1043 [4]), dicha red de Pd debe encontrarse expandida y con un tamaño de cristalito menor

que el obtenido en las láminas precursoras de Pd metálico. Dicha expansión es de un 2.5% para el primer máximo ($2\theta = 39^\circ$, $a = 3.997 \text{ \AA}$) y de un 3.2% para el segundo ($2\theta = 45^\circ$, $a = 4.026 \text{ \AA}$). El mismo cálculo realizado para la fase sulfuro (Pd_{16}S_7) resulta en un 1% de compresión de su red cristalina ($2\theta = 38.1^\circ$, $a = 8.830 \text{ \AA}$).

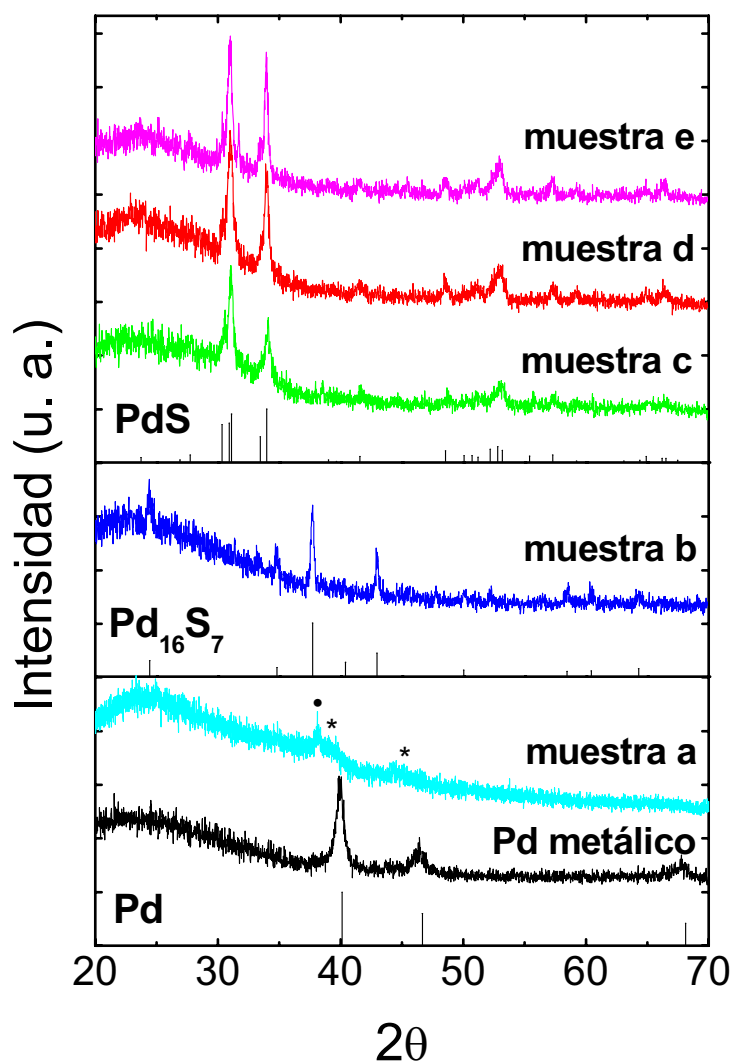


Figura 7.3.- Difractogramas de las muestras obtenidas en las diferentes etapas del proceso de sulfuración de láminas de paladio (ver figura 7.1).

En la muestra “b” se produce la cristalización de la fase cúbica Pd_{16}S_7 (JCPDS-ICDD 30-0884 [4]) cuya formación ya se inició en la etapa anterior. El cálculo del tamaño de

Capítulo 7

cristalito y del parámetro de red dio un resultado de (51 ± 5) nm y (8.921 ± 0.009) Å, respectivamente. Este valor del parámetro de red se encuentra en buen acuerdo con el indicado por el patrón de difracción ($a = 8.9300$ Å).

Las muestras “c” y “d” cristalizan ambas en la fase tetragonal PdS, tal como muestran sus difractogramas de rayos X. Los cálculos del tamaño de cristalito dan como resultado (31 ± 3) nm en la muestra c y (37 ± 4) nm en la muestra d. Los parámetros de red calculados para la muestra c son $a = (6.408 \pm 0.009)$ Å y $c = (6.611 \pm 0.009)$ Å, y para la muestra d $a = (6.432 \pm 0.009)$ Å y $c = (6.601 \pm 0.009)$ Å, los cuales, dentro del rango marcado por el error, están de acuerdo con los valores de los parámetros de red indicados por el patrón de difracción [4].

En los resultados de DRX de la muestra “e”, por su parte, también se identifica la formación de la fase PdS con valores del parámetro de red muy similares a los mostrados en las muestras “c” y “d”. En este caso para la muestra “e” se obtienen como resultado $a = (6.429 \pm 0.009)$ Å y $c = (6.610 \pm 0.009)$ Å, los cuales tienen una buena coincidencia con los parámetros de red tabulados de esta fase [4]. El tamaño de cristalito, por otro lado, presenta un valor mayor, (50 ± 10) nm, como en principio cabe esperar al haber estado sometida a un tiempo de sulfuración muy superior, a una temperatura de 600 K.

Muestra	Fase	Parámetros de red (Å)	Cristalito (nm)	Δd (d/d ₀) ⁽¹⁾
Inicial	Pd	3.900 ± 0.005	15 ± 2	1.0
“a”	Pd + Pd ₁₆ S ₇	--	--	1.2
“b”	Pd ₁₆ S ₇	8.921 ± 0.009	51 ± 5	1.6
“c”	PdS	$a = (6.408 \pm 0.009)$ $c = (6.611 \pm 0.009)$	31 ± 3	2.9
“d”	PdS	$a = (6.432 \pm 0.009)$ $c = (6.601 \pm 0.009)$	37 ± 4	2.9
“e”	PdS	$a = (6.429 \pm 0.002)$ $c = (6.610 \pm 0.006)$	50 ± 10	3.5

Tabla 7.1.- Datos de la caracterización estructural y morfológica de las diferentes muestras. ⁽¹⁾ Incremento del espesor de las muestras (d) respecto del espesor inicial (d₀)

2.2 Morfología

Perfilometría (medida de espesores, rugosidad)

A continuación se presentan los datos correspondientes al espesor de Pd inicial y de las muestras obtenidas en las diferentes etapas. Asimismo, los incrementos de espesor (Δd) producidos en cada una de las muestras durante el proceso se dan en la tabla 7.1. Dada la dispersión que presenta el espesor inicial de las láminas de Pd, dichos incrementos se darán con respecto al valor inicial del espesor de cada película (d_0) en particular: $\Delta d = d/d_0$.

Los espesores iniciales de las películas metálicas de Pd tienen un valor medio de $d = (40 \pm 5)$ nm, y una rugosidad media de $R_a = (2.8 \pm 0.6)$ nm. Dicho espesor va aumentando a lo largo del proceso de sulfuración, obteniéndose en la muestra “a” un valor de (51 ± 5) nm, lo que implica un incremento de $\Delta d = 1.2$. La rugosidad en esta etapa toma un valor de $R_a = (2.5 \pm 0.5)$ nm, muy similar al valor medio presentado por las películas en su estado inicial.

La muestra “b” presenta un espesor final de (61 ± 5) nm, lo que significa un aumento $\Delta d = 1.6$ respecto de su estado inicial y $\Delta d = 1.3$ respecto de la etapa anterior. La rugosidad en esta muestra se mantiene sin cambios respecto de la etapa anterior y del estado inicial con un valor de $R_a = (2.7 \pm 0.5)$ nm.

En las muestra “c” y “d” se observa un crecimiento similar con $\Delta d = 2.9$ respecto de sus respectivos valores de las películas de Pd inicial, siendo los espesores finales $d = (101 \pm 5)$ nm y $d = (116 \pm 5)$ nm, respectivamente. Las rugosidades de estas muestras son también del mismo orden, $R_a = (2.9 \pm 0.5)$ nm en la muestra “c” y de $R_a = (2.6 \pm 0.5)$ nm en la muestra “d”. Ambos valores de rugosidad son, igual que en las etapas precedentes, similares a los de las películas precursoras de Pd.

La muestra “e” presenta un crecimiento superior al de las muestras “c” y “d”, siendo en este caso de 3.5 veces el valor inicial. El espesor de la película tras el proceso de sulfuración es de $d = (132 \pm 5)$ nm, y su rugosidad asciende hasta $R_a = (11.7 \pm 0.5)$ nm, casi cuatro veces superior a las de las muestras anteriores.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para conocer la evolución de la morfología de las muestras a medida que avanza el proceso de sulfuración se han tomado imágenes de la superficie de cada una de ellas, para lo cual se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de efecto campo (Figura 7.4). A partir de las imágenes de las muestras se puede hacer una estimación del tamaño de grano de las películas. La muestra “a” presenta un tamaño de grano de ~ 25 nm. Este valor coincide con el observado en la muestra “b”, también de ~ 25 nm, que resulta menor que el tamaño de cristalito determinado a partir de los patrones de DRX (51 nm), lo que apunta a una forma columnar de los granos en esta película. Los tamaños de grano observados en las muestras “c” y “d” son similares, ~ 30 nm, aunque la morfología observada en las imágenes de estas muestras a pocos aumentos presenta apreciables diferencias debidas, probablemente al proceso de sulfuración.

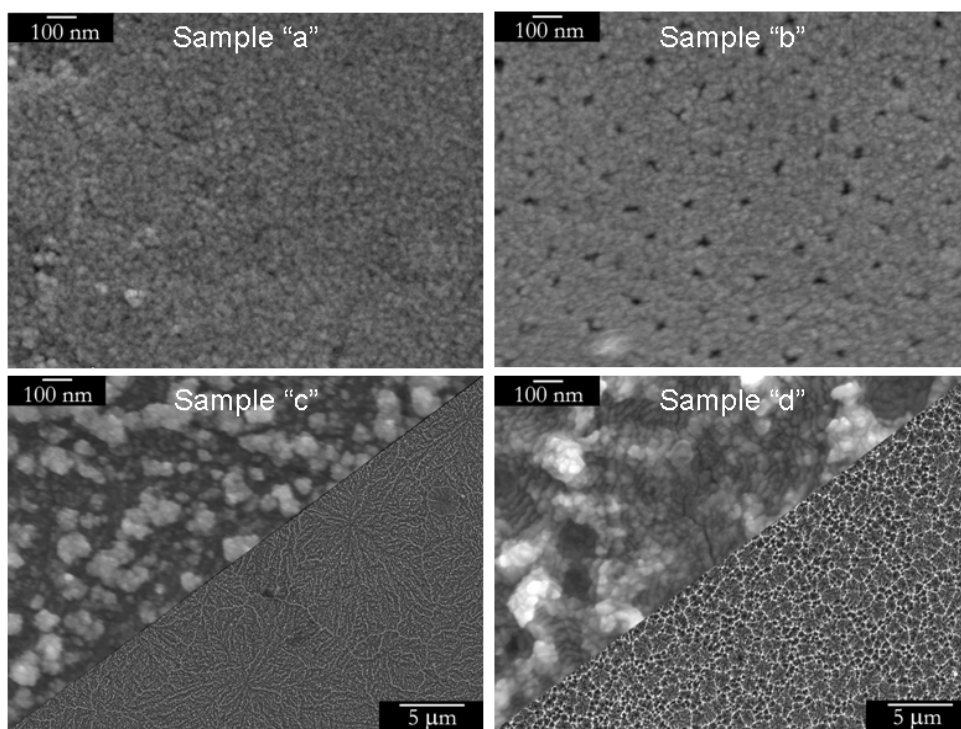


Figura 7.4.- Imágenes tomadas por un microscopio SEM-FE de las muestras “a”-“d”. En las muestras “c” y “d” se han incluido imágenes a menos aumentos para destacar la diferencia existente entre ambas muestras debido al proceso de sulfuración.

2.3 Composición

La composición de cada una de las películas se ha investigado mediante EDX y RBS/ERDA.

Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)

En el estudio de láminas delgadas mediante la técnica de EDX, la elección de la energía del haz incidente debe ser resultado del compromiso de tres factores. Primero, como es obvio, hay que tener en cuenta los elementos que forman la película y la línea de emisión con la que se va a cuantificar cada uno de ellos. Segundo, la maximización de la relación entre la señal proveniente de la propia película y la del sustrato. Por último, la minimización de la señal de las capas más superficiales (debido a posible contaminación por C, O, etc.). Siguiendo estas indicaciones, para el estudio de las películas la energía incidente utilizada ha sido de 10 keV, cuantificando el S en su línea L y el Pd en su línea K.

Tal como se muestra en la tabla 7.2, la medida de EDX realizada en la muestra “a”, da como resultado una relación atómica S/Pd = (0.48 ± 0.05) . Dicha relación aumenta en la muestra “b” hasta un valor de S/Pd = (0.54 ± 0.05) . Aunque dichos valores son algo superiores a la composición nominal de la fase Pd₁₆S₇, su magnitud indica la formación de una fase con baja estequiometría S/Pd, lo cual está de acuerdo con la identificación de la fase Pd₁₆S₇. El aumento de dicha relación atómica puede ser debido, tanto a la existencia de vacantes de Pd como al exceso de azufre. Hay que tener en cuenta, además que durante el proceso de templado pudo condensarse en la superficie de la película una cantidad de azufre no detectable por DRX, pero sí por EDX.

En la muestra “c” la medida de EDX da una relación S/Pd = (0.88 ± 0.05) , lo cual, al contrario que sucede en las dos etapas precedentes, es un valor inferior al marcado por la estequiometría de la fase formada (PdS). Dicha diferencia puede ser debida tanto a exceso de Pd, como a defecto de S.

La relación atómica de la muestra obtenida en la siguiente etapa (muestra “d”) da un resultado de S/Pd = (1.00 ± 0.05) , que se corresponde con la estequiometría de la fase PdS cristalizada en dicha muestra. Sin embargo, conviene resaltar que, si bien la relación S/Pd coincide con el valor de la estequiometría de esta fase, pueden seguir

existiendo tanto defectos de S como de Pd (ya sean vacantes o intersticiales), siempre y cuando estén compensados.

La extensión del tiempo de sulfuración a 32 horas y el incremento de la presión de azufre, se refleja en la composición en el aumento de la relación S/Pd hasta 1.14 ± 0.08 . Este resultado puede ser debido, al contrario que sucedía en la muestra “c”, bien a un exceso de átomos de S, bien a vacantes de Pd.

Muestra	Fase	% at. S	% at. Pd	S/Pd (EDX)	S/Pd (RBS)
“a”	Pd + Pd ₁₆ S ₇	2.6	5.4	0.48 ± 0.05	0.47 ± 0.03
“b”	Pd ₁₆ S ₇	2.5	4.5	0.54 ± 0.05	0.49 ± 0.03
“c”	PdS	4.4	5.1	0.88 ± 0.05	0.98 ± 0.05
“d”	PdS	5.5	5.5	1.00 ± 0.09	1.00 ± 0.05
“e”	PdS	6.6	5.9	1.14 ± 0.08	1.12 ± 0.05

Tabla 7.2.- Datos de las concentraciones atómicas de S y Pd obtenidas por EDX. Se incluye la relación atómica S/Pd calculada a partir de estos resultados. Por comparación se han incluido los resultados obtenidos por RBS/ERDA presentados más adelante.

Técnicas de haces de iones (RBS, ERDA)

Los perfiles de composición en profundidad se han obtenido por medio de las técnicas de haces de iones RBS y ERDA. Ambas técnicas son complementarias, la primera permite conocer la concentración de átomos de masas superiores al ión incidente, mientras que la segunda se utiliza para los átomos de masas inferiores. De esta forma, dado que el bombardeo de la muestra se realiza con iones He⁺, los resultados de RBS reflejan la existencia de átomos con masas a partir del Li y los de ERDA detectan la presencia de H y He.

Para el análisis correcto de los espectros, tanto de RBS como de ERDA, hay que considerar la composición completa de las películas, independientemente de los átomos que puedan ser detectados, de forma que una misma descripción de la película debe explicar simultáneamente los resultados de las medidas realizados por ambas técnicas en un mismo punto de la película.

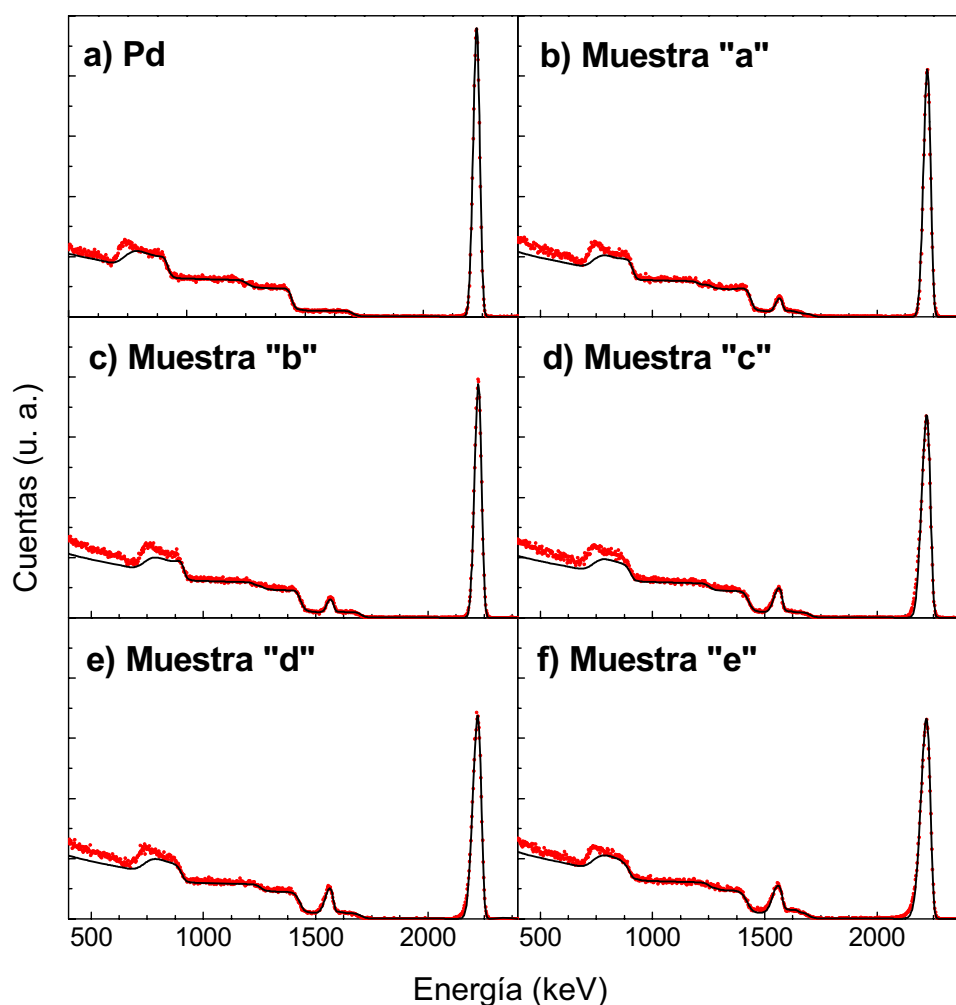


Figura 7.5.- Espectros experimentales de las diferentes muestras tomados por RBS a 2.6 MeV y sus correspondientes simulaciones teóricas. Para el análisis de los resultados se han tenido en cuenta medidas de ERDA realizadas en el mismo punto (ver figuras 7.5a-7.5f). Los puntos rojos corresponden con los datos experimentales y la línea negra continua la simulación.

Las simulaciones de las medidas de RBS y ERDA realizadas en la película inicial de Pd y en las muestras “a”-“e”, se encuentran en las figuras 7.5a-7.5f y 7.6a-7.6f, respectivamente, representadas junto con los respectivos espectros. Como se puede observar en dichas figuras las simulaciones se ajustan bien a las medidas experimentales, sólo difiriendo a bajas energías en el caso del RBS. Existen varias razones para explicar dicha diferencia entre simulación y espectro experimental, por

un lado los datos de poderes de frenado, en los que se basa la simulación, para los elementos de masas inferiores son menos precisos que para aquellos de masas mayores. Además también influyen otros fenómenos, como las dobles colisiones (que hace aumentar las cuentas a bajas energías), o el llamado “energy straggling” (Capítulo 2, pag. 34). En cualquier caso, las zonas de los espectros a los que afecta el desajuste no influyen en la descripción de la composición de la película, sino en la descripción de la parte más profunda del sustrato (por estar la película formada por elementos más pesados).

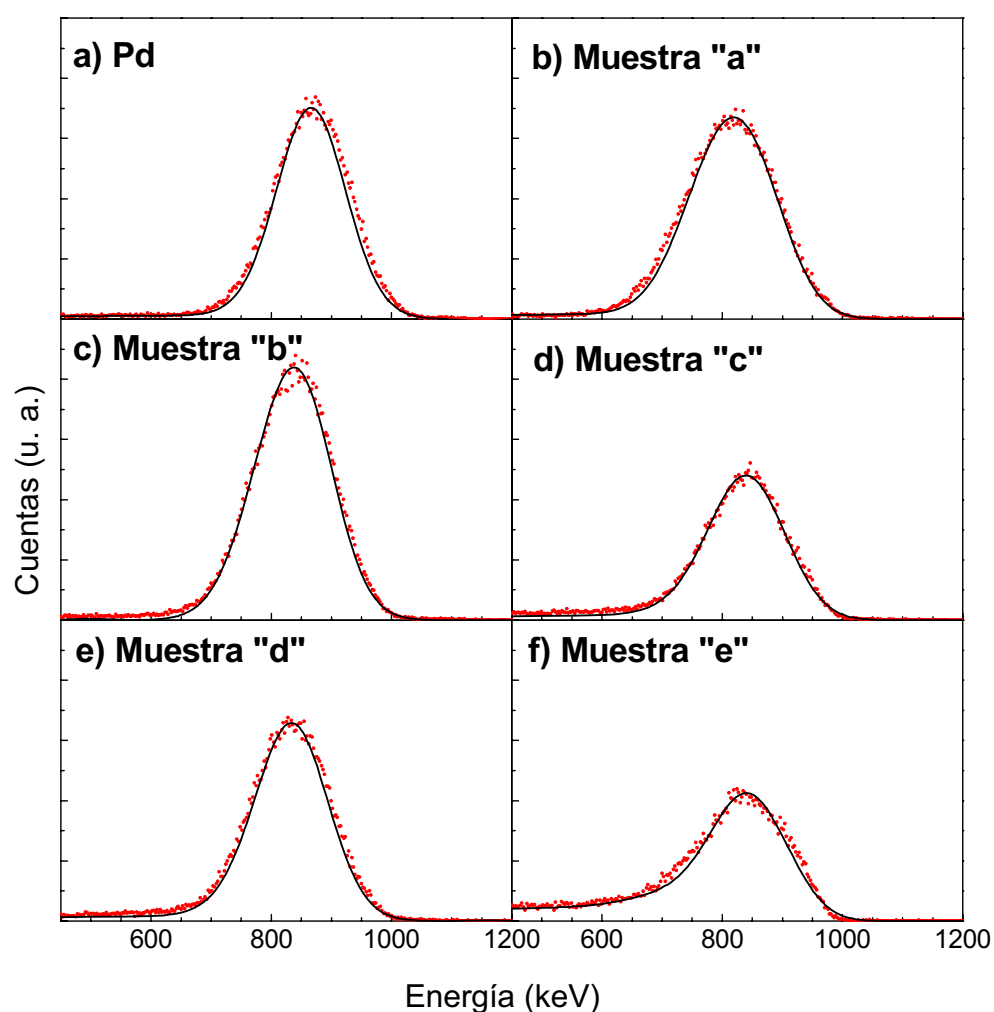


Figura 7.6.- Espectros experimentales de las diferentes muestras tomados por ERDA a 2.6 MeV (puntos rojos) y sus correspondientes simulaciones teóricas (línea negra continua).

En la figura 7.7 se muestra una descripción de la composición de las películas “a”-“e” obtenida de las simulaciones de RBS/ERDA. En ellas se representa la proporción de cada elemento en profundidad. Se puede observar que una vez comienza la sulfuración las muestras presentan interdifusión entre película y sustrato. No obstante, conviene tener en cuenta que en los experimentos de RBS tanto la rugosidad superficial como la interdifusión entre elementos de diferentes capas de las muestras tienen como consecuencia el alargamiento de las colas de las señales de los elementos. En este caso concreto se ha interpretado dicho efecto como consecuencia de la interdifusión entre los elementos de la película y los del sustrato, debido a los bajos valores de la rugosidad obtenidos por perfilometría en todas las muestras (ver sección “Propiedades Morfológicas - Perfilometría”). Debido a la existencia de esta interdifusión, y por razones de comparación, se asumirá el final de la película en el punto donde la concentración de alguno de los elementos básicos de la película (en este caso S ó Pd) sea inferior al del oxígeno proveniente del sustrato. Dichos puntos están indicados con líneas verticales en las figuras 7.7b-7.7f.

De esta forma, la simulación de ajuste de la muestra de Pd metálico presenta una concentración de H del 7.5% y de O del 9.5%, sin observarse variación de los mismos a lo largo de la película. Ya en el sustrato, la concentración de H aumenta hasta el 25%. Dicho aumento se detecta sólo en la parte superficial del mismo, descendiendo luego su concentración por debajo del 1%. A partir del número de átomos de Pd por cm^2 obtenido de la simulación y del espesor inicial de las películas de Pd (~ 40 nm), se ha obtenido un valor de la densidad del Pd metálico en película delgada de 6.8 g/cm^3 , que resulta ser muy inferior a la densidad del Pd en volumen, 12.01 g/cm^3 (57%). Efectivamente, está demostrado que la densidad de un metal desciende al depositarlo en forma de lámina delgada [1, 5], lo que implica la existencia de una alta densidad de defectos. De hecho, en el caso de películas de Fe preparadas por el mismo método que el utilizado en este trabajo para depositar las películas de Pd (evaporación térmica), se estimó una densidad del 63% respecto de la del material en volumen (Capítulo-4 pag. 74), para un espesor de 42 nm [1], un valor muy similar al obtenido por RBS para las películas de Pd.

En la simulación de la muestra “a”, correspondiente al primer punto de templado, ya se observa la presencia de S, que alcanza una relación atómica S/Pd media de 0.47 ± 0.03 . Dicho cociente es prácticamente constante a lo largo de la película, aunque se puede apreciar una tendencia general ligeramente descendente desde $\text{S/Pd} = 0.48$

cerca de la superficie hasta 0.45 junto al sustrato, aunque en la primera capa superficial se obtenga un ratio $S/Pd = 0.47$. En esta muestra la concentración de H es del 8.5% en la superficie de la película, descendiendo al 5% en el centro de la misma. Al entrar en contacto con el sustrato su concentración va aumentando, hasta alcanzar el 20% ya en el sustrato. El O, sin embargo, no se observa hasta las proximidades del sustrato.

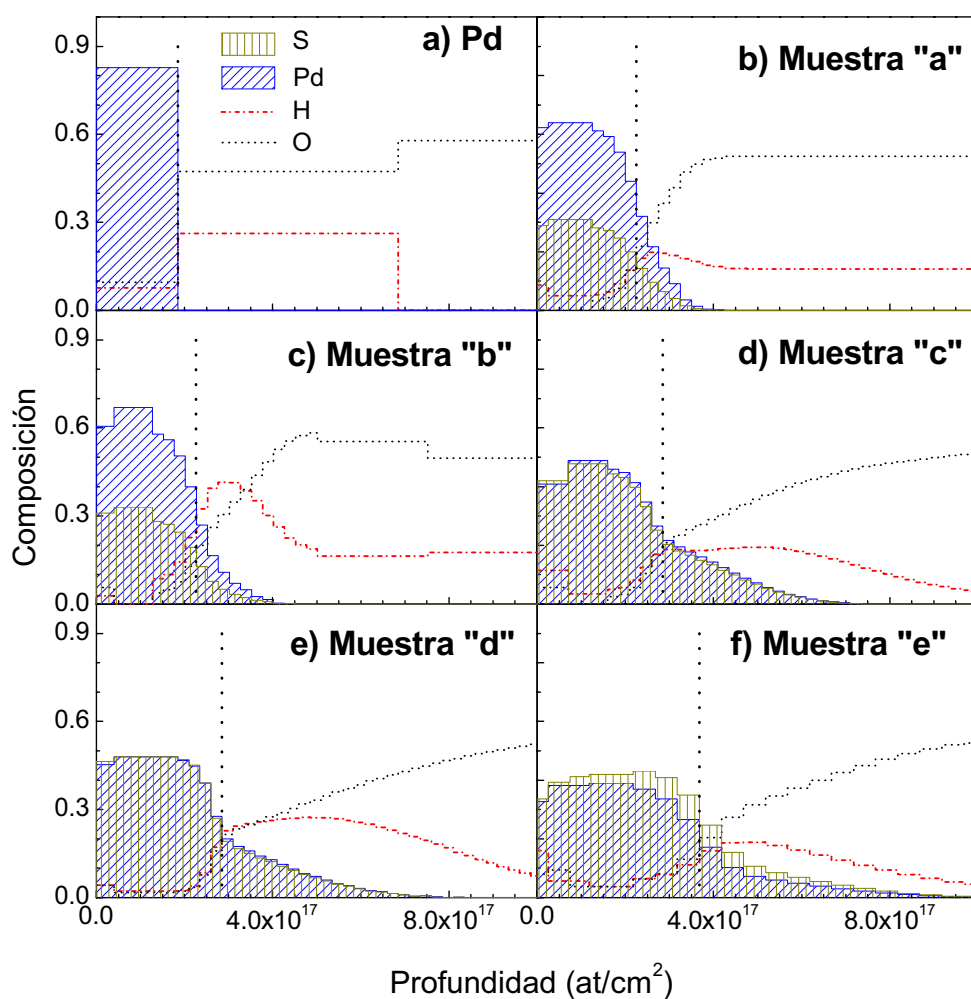


Figura 7.7.- Descripción gráfica de la composición de las películas como resultado de las simulaciones teóricas de los datos experimentales mostrados ambos en las figuras 7.5a-7.5f y 7.6a-7.6f. Las líneas verticales indican el límite entre el final de la película y el comienzo del sustrato

La muestra “b” presenta una relación atómica S/Pd media de 0.49 ± 0.03 , que resulta algo superior a la obtenida en la muestra anterior, aunque dentro del margen de error.

Igual que anteriormente, dicha relación presenta una tendencia ligeramente descendente desde 0.51 en la superficie hasta 0.48 cerca del sustrato. Las concentraciones de H y de O en la superficie en este caso son del 3% y del 5%, respectivamente, aumentando el H al entrar en la zona del sustrato hasta el 40%, donde se acumula en la parte más superficial del mismo. En la simulación de ajuste llevada a cabo en esta muestra no se detectan estos elementos en el interior de la película.

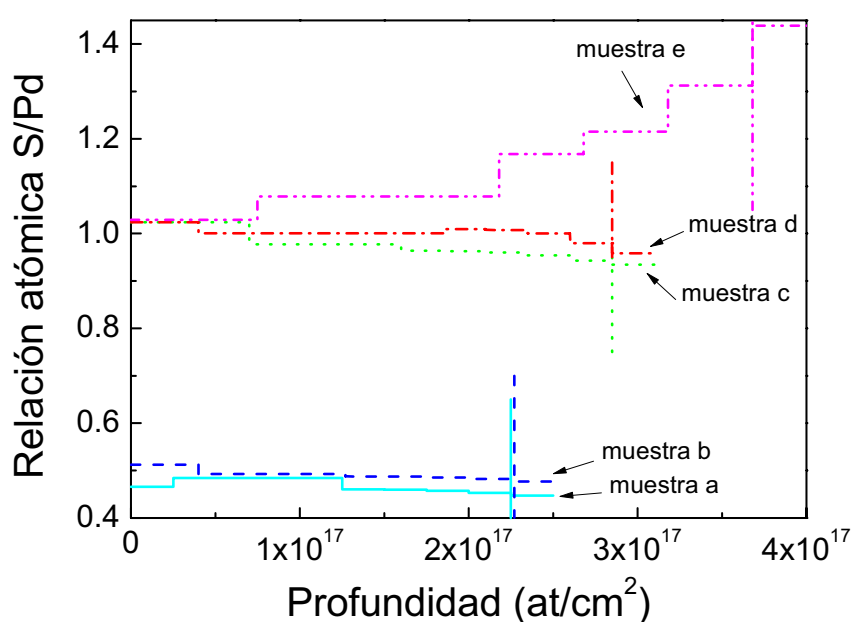


Figura 7.8.- Cambio de la relación atómica S/Pd desde la superficie hacia el interior de las láminas. Las líneas verticales muestran la separación entre película y sustrato, indicado en la figura 7.7.

El siguiente punto de templado, muestra “c”, presenta un fuerte incremento en la cantidad de S, alcanzando un valor medio S/Pd de 0.98 ± 0.05 . Igual que en los casos anteriores, la relación S/Pd muestra una tendencia descendente desde valores de 1.02 en la superficie hasta 0.94 en la intercara con el sustrato. En la superficie de la película se obtienen unas concentraciones de H y de O del 11.5% y 6%, respectivamente. El H en el interior de la película muestra un valor del 3.5%, aumentando hasta un 19% en las capas superficiales del sustrato.

La muestra “d”, por su parte, presenta una relación S/Pd de 1.00 ± 0.05 constante a lo largo de la película, descendiendo sólo cerca del sustrato a 0.98. Las concentraciones

de H y O muestran un mismo valor del 4.2% en la superficie, que desciende al 2.2% en el interior de la muestra. Ya en el sustrato la concentración de H sube hasta el 27%.

Por último, en la muestra “e” la relación atómica S/Pd media se eleva hasta 1.12 ± 0.05 . Al contrario que en las muestras anteriores dicha relación aumenta desde un valor del 1.03 en la superficie hasta el 1.31 cerca del sustrato. Cabe resaltar en este caso, que la tendencia no sólo cambia de signo al aumentar con la profundidad, sino que dicho aumento resulta claramente superior, tanto en términos relativos como absolutos, indicando una posible acumulación de S en el interior de la película. Las concentraciones de H y O en la superficie muestran valores del 16.0% y 8.0%, respectivamente, que descienden hasta el 4% en el interior de la película en ambos casos. La concentración de H en la parte superficial del sustrato aumenta hasta alcanzar un 20%.

2.4 Propiedades de transporte

Coeficiente Seebeck y Resistividad

Las medidas de resistividad y del coeficiente Seebeck de las películas iniciales de Pd muestran valores de $\rho = 1.3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ y $S = 5.8 \mu\text{V/K}$. Estos valores difieren significativamente de los valores de Pd en volumen ($\rho = 1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ y $S = -9.3 \mu\text{V/K}$) [6].

Muestra	Fase	d/do ⁽¹⁾	$\rho (\Omega \cdot \text{cm})$ ⁽²⁾	S ($\mu\text{V/K}$) ⁽³⁾
Inicial	Pd	1.0	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	5.8 ± 0.5
“a”	Pd + Pd ₁₆ S ₇	1.2	$(6.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	1.9 ± 0.5
“b”	Pd ₁₆ S ₇	1.6	$(7.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	11.8 ± 0.5
“c”	PdS	2.9	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	-136 ± 2
“d”	PdS	2.9	$(5.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	-268 ± 5
“e”	PdS	3.5	$(6.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	-250 ± 5

Tabla 7.3.- Resumen de datos de la caracterización “ex-situ” realizada a las muestras a-e, así como a la película inicial de Pd metálico. ⁽¹⁾Aumento del espesor (d) de las muestras respecto de su espesor inicial (d₀).

⁽²⁾Resistividad eléctrica. ⁽³⁾Coeficiente Seebeck.

La resistividad y el coeficiente Seebeck de las muestras a-e (Tabla 7.3) presentan una variación de varios órdenes de magnitud. El coeficiente Seebeck registra además un cambio en signo, poniendo de manifiesto un cambio en el tipo de conducción. El incremento principal se produce en la transición entre la muestra b y la muestra c, un cambio que ya ha sido resaltado anteriormente, tanto en las propiedades estructurales como en el comportamiento del coeficiente de absorción óptico, y que se corresponde con un cambio de la composición.

2.5 Propiedades ópticas

Absorción óptica

La caracterización óptica de las muestras se ha llevado a cabo mediante el cálculo del coeficiente de absorción óptica (α). Para ello se han realizado medidas experimentales de la reflectancia y la transmitancia en cada una de las muestras (“a”-“e” y Pd inicial), que están representadas en la figura 7.9.

El coeficiente de absorción se obtiene partiendo de la relación entre la reflectancia y la transmitancia expresada en la Ec. 7.1 [7]:

$$\text{Ec. 7.1} \quad T = \frac{(1-R)(1-R')e^{-\alpha d}}{1-RR'e^{-2\alpha d}}$$

donde R es la reflectancia aire-película, R' es la reflectancia película-sustrato, T es la transmitancia y d es el espesor de la lámina en cuestión. En este punto, es necesario tomar varias aproximaciones: primeramente, se asume que $R \approx R'$, es decir:

$$\text{Ec. 7.2} \quad \frac{(n-1)^2 + k}{(n+1)^2 + k} \approx \frac{(n-n')^2 + k}{(n+n')^2 + k}$$

una aproximación que será tanto más drástica cuanto menor sea el coeficiente de absorción del material. En segundo lugar se desprecian las reflexiones múltiples, es decir, suponemos $1 \gg T^2 R e^{-2\alpha d}$. Esta aproximación puede dejar de ser válida en los rangos de longitudes de onda del fotón incidente en los que el coeficiente de absorción no sea suficientemente alto. De esta forma la ecuación queda:

$$\text{Ec. 7.3} \quad T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}$$

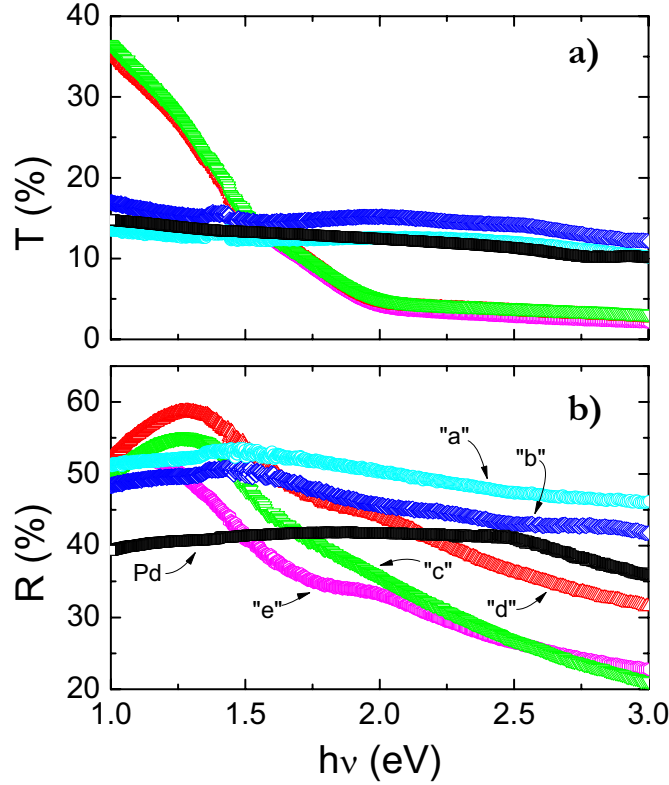


Figura 7.9.- a) Transmitancia (T) y b) reflectancia (R) de las muestras "a"- "e" y de Pd inicial.

En los casos en los que la segunda aproximación no es válida, hay que tener en cuenta las reflexiones internas. Para ello se sigue un método autoconsistente, revisando el valor de R a través del coeficiente de absorción ya obtenido, y calculando después α con los nuevos valores de R resultantes de la Ec. 7.5:

Ec. 7.4
$$R_{\text{exp}} = R(1 + T^2 e^{-2\alpha d})$$

Ec. 7.5
$$R = \frac{R_{\text{exp}}}{1 + T^2 e^{-2\alpha d}}$$

siendo R_{exp} los valores de la reflectancia medida experimentalmente. Este método ha sido utilizado en las muestras que presentan carácter semiconductor, por tener zonas donde los valores de α son casi nulos, i.e., en las muestras "c", "d" y "e".

Los coeficientes de absorción finalmente obtenidos como resultado de estos cálculos para las diferentes muestras se encuentran representados en la figura 7.10 frente a la energía de la luz incidente. Estos datos muestran dos grupos claramente diferenciados

por su comportamiento, por un lado la película de Pd metálico junto con las muestras a y b presentan características marcadamente metálicas, mientras que las muestras c, d y e tienen un carácter semiconductor que será analizado posteriormente. Aunque esta transformación de metal a semiconductor será ampliamente discutida posteriormente, cabe resaltar que dicho cambio está acompañado, tal como se ha visto anteriormente, por un cambio de fase y composición, además de cambios en las propiedades de transporte.

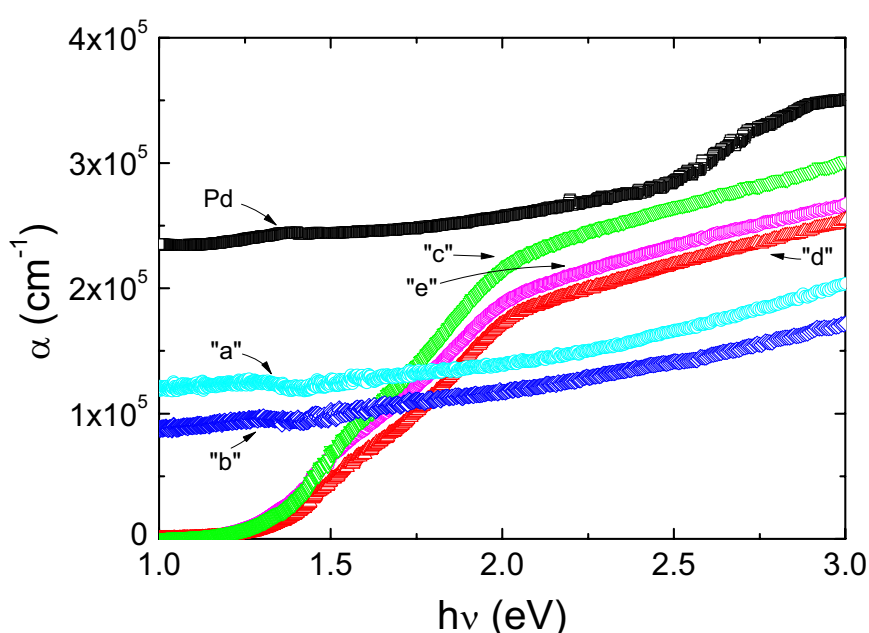


Figura 7.10.- Coeficiente de absorción óptica calculado a partir de medidas experimentales de reflectancia y transmitancia para las distintas muestras a-e y la película inicial de Pd, representados frente a la energía de la luz incidente.

Referencias

- 1.- A. Pascual. "La Formación de Películas Delgadas de Sulfuros Metálicos Investigada Mediante Medidas In Situ de sus Propiedades de Transporte". Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Junio 2005.
- 2.- A. Pascual, P. Díaz-Chao, I.J. Ferrer, C. Sánchez, J.R. Ares. *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, **87** (2005) 575-582.

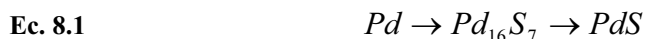
- 3.- S. M. Shipavrasad, M. A. Angadi. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **13**, (1980) L171-L172.
- 4.- Power Diffraction File Alphabetical Index, International Center for Diffraction Data (ICDD), Swarthmore, PA, 1988. (JCPDS-ICDD 46-1043 (Pd), JCPDS-ICDD30-0884 (Pd₁₆S₇), JCPDS-ICDD 78-0206 (PdS))
- 5.- H. Bach, D. Krause, "Thin Films on Glass", Ed. Springer, Berlin Heidelberg, 1997.
- 6.- G. Wedler, R. Chander. *Thin Solid Films*, **65** (1980) 53-60.
- 7.- J. Herrero, C. Guillen. *J. Appl. Phys.*, **69**, **1** (1991) 429-432.

Capítulo 8

Sulfuro de Paladio: Discusión

1. Proceso de Formación

Los resultados expuestos en el capítulo anterior muestran claramente la formación y cristalización de un compuesto intermedio (Pd_{16}S_7) en el proceso de formación de PdS a partir de la sulfuración de películas delgadas de Pd :



A fin de comparar y apoyar las observaciones experimentales se ha realizado un estudio termodinámico del sistema Pd-S que será discutido en dos partes: una primera parte en la que se describe el proceso de formación desde un punto de vista puramente termodinámico, y una segunda parte en la que se considera la influencia de las restricciones cinéticas que surgen al tener en cuenta factores como pueden ser las velocidades de reacción, transporte de especies, oxidación superficial, etc.

1.1 Estudio Termodinámico

Se ha realizado un estudio bibliográfico de las propiedades termodinámicas del sistema Pd-S (entalpías y entropías, diagramas de fase, diagramas de predominancia,...) [1 - 16]. Sin embargo, los datos publicados han resultado ser bastante escasos e incompletos, especialmente para los intervalos de temperaturas y presiones usados en este trabajo.

De todos ellos, el trabajo publicado por Taylor [8] resulta el más completo al reunir y comparar datos termodinámicos de los sulfuros de paladio Pd_4S , Pd_3S , Pd_{16}S_7 y PdS (tanto entalpías como entropías de formación), de las distintas fuentes disponibles hasta la fecha de publicación de dicho trabajo (1985). Otro trabajo posterior, Zubkov (1998) [9], aporta valores de las entalpías de formación de los compuestos Pd_4S , Pd_3S ,

Pd_{16}S_7 y PdS que difieren de los obtenidos por Taylor, sobre todo en los que se refieren al Pd_{16}S_7 . Lamentablemente, Zubkov no hace referencia al trabajo realizado por Taylor, sino que, en su defecto, cita el trabajo de Niwa et al. [4], que no trata el Pd_{16}S_7 por no haber sido descubierto aún en el año de su publicación (1962) [7], y cuyos datos están recogidos, comparados y complementados por Taylor. Puesto que existe cierta discrepancia en los valores de las entalpías publicadas por ambos autores, y dado que Zubkov no proporciona los valores de las entropías, será el trabajo de Taylor el que se utilizará como referente de los valores tanto de las entalpías como de las entropías de formación de los sulfuros de paladio Pd_4S , Pd_3S , Pd_{16}S_7 y PdS . Las propiedades termodinámicas del compuesto PdS_2 se obtendrán de la referencia [16].

Dado que las condiciones de presión y temperaturas usadas en este trabajo quedan fuera de los rangos analizados por Taylor, se ha calculado de forma teórica la estabilidad termodinámica de los diferentes sulfuros de Pd a partir de los datos de entalpías y entropías estándar de formación para las presiones y temperaturas usadas, i.e., $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$ y $2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar} < P < 3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$. Para realizar éste cálculo con los diferentes sulfuros de paladio, es necesario determinar la energía de Gibbs (ΔG) de la reacción de formación de cada uno. El cálculo de ΔG de una reacción química se realiza a través de la fórmula:

$$\text{Ec. 8.2} \quad \Delta G = \sum G_{\text{Productos}} - \sum G_{\text{Reactantes}}$$

Teniendo en cuenta que la Energía Libre de Gibbs (G) se define como:

$$\text{Ec. 8.3} \quad G \equiv H - TS$$

combinando las expresiones descritas por las ecuaciones Ec. 8.2 y Ec. 8.3, tenemos:

$$\text{Ec. 8.4} \quad \Delta G_T^P = \Delta H_T^P - T\Delta S_T^P$$

donde ΔH y ΔS son los incrementos de entalpía y entropía, respectivamente, entre productos y reactantes, a una temperatura T y presión P (indicados como subíndice y superíndice, respectivamente, para cada una de las variables). No obstante, los valores de las entalpías y entropías disponibles en la literatura están dados, generalmente, en condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm y 298 K, respectivamente), por lo que hay que tener en cuenta su variación con P y T . Por un lado, la dependencia de ΔG con la presión se expresa a través de las actividades de los compuestos de la siguiente forma:

$$\text{Ec. 8.5} \quad \Delta G_T^P = \Delta G_T^0 + RT \cdot \ln \left(\frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \right)$$

para una reacción del tipo:



donde ΔG_T^0 es el incremento de Energía de Gibbs de la reacción a una temperatura T y en condiciones estándar de presión, a es la actividad de los diferentes compuestos B, C, D y E que intervienen en la reacción descrita por la Ec. 8.6, y los coeficientes b, c, d y e el número de moles que reacciona de cada compuesto.

Por otro lado, la variación de las entalpías y las entropías entre la temperatura a la que transcurre la reacción y las condiciones estándar de temperatura, se expresa a través del calor específico:

Ec. 8.7

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = [\Delta H_{298}^0 + \Delta H_{T-298}^0] - T \cdot [\Delta S_{298}^0 + \Delta S_{T-298}^0] = \\ &= [\Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T - 298)] - T \cdot \left[\Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \ln \left(\frac{T}{298} \right) \right] \end{aligned}$$

donde ΔC_p es la diferencia del calor específico de productos y reactantes.

Por tanto, para realizar el cálculo de ΔG en el rango de presiones y temperaturas utilizado, a partir de los valores de las entalpías y entropías en condiciones estándar, la Ec. 8.4 queda de la siguiente manera:

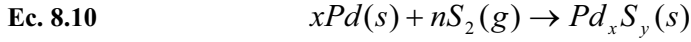
Ec. 8.8

$$\Delta G_T^P = [\Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T - 298)] - T \cdot \left[\Delta S_{298}^0 - \Delta C_p \ln \left(\frac{T}{298} \right) \right] + RT \cdot \ln \left(\frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \right)$$

Por simplicidad, asumimos que los términos en los que aparece ΔC_p no modifican de forma significativa los valores de las energías de Gibbs, de forma que la Ec. 8.8 queda:

$$\text{Ec. 8.9} \quad \Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + RT \cdot \ln \left(\frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \right)$$

Teniendo en cuenta que las reacciones que vamos a estudiar son del tipo sólido-gas \rightarrow sólido:



y dado que las actividades de los compuestos sólidos son ~ 1 en los rangos de variación de temperaturas y presiones que estamos suponiendo [17], la Ec. 8.9 se puede simplificar considerando únicamente la actividad la especie gas (vapor de azufre, en concreto la especie S_2 , por ser la responsable de la reacción descrita por la Ec. 8.10). De esta forma:

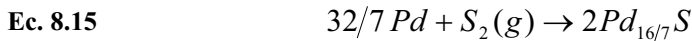
Ec. 8.11
$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{1}{a_{S_2}^{n_{S_2}}}\right)$$

o bien,

Ec. 8.12
$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - n_{S_2} \cdot RT \cdot \ln(P_{S_2})$$

donde P_{S_2} es la presión parcial de la especie S_2 , y n_{S_2} el número de moles que interviene en la reacción.

Para poder aplicar la Ec. 8.12 al estudio del sistema Pd-S, debemos definir primero las reacciones que se pueden dar en el proceso de sulfuración del Pd metálico. Considerando los cinco sulfuros conocidos las reacciones de formación posibles al comienzo del proceso son:



Es importante resaltar que la comparación de las Energías de Gibbs de distintas reacciones debe hacerse en función del elemento limitante de dicha reacción. En el caso que nos ocupa, dicha comparación se ha hecho asumiendo que es la molécula S_2 del vapor de azufre la que controla el proceso en los primeros instantes. Efectivamente, el proceso de sulfuración (u oxidación) de metales se suele producir

por migración de vacantes catiónicas desde la superficie al volumen (sólo en el caso de que las valencias de los cationes sean +4 ó +5 se da la difusión de aniones) [18], lo que implica que el proceso de formación se produce en la superficie de la película. De esta forma, es el azufre el que debe alcanzar la superficie de la muestra para reaccionar, y por tanto, la especie limitante de la reacción. Cabe destacar, como se discutirá posteriormente, que el Pd es un metal noble que a temperatura y presión ambiente no se oxida con facilidad [19], por lo que se puede asumir que la superficie de la película de Pd está libre de óxidos.

La figura 8.1 recoge el resultado de aplicar la Ec. 8.12 a cada una de las reacciones químicas descritas (Ec. 8.13 - Ec. 8.17), en el rango de temperaturas de nuestro interés. Como se observa, el compuesto con ΔG más negativo en estas condiciones es el Pd_4S , y es, por tanto, el que debería formarse en los primeros instantes de la reacción entre el S_2 y el Pd metálico en la superficie de la película.

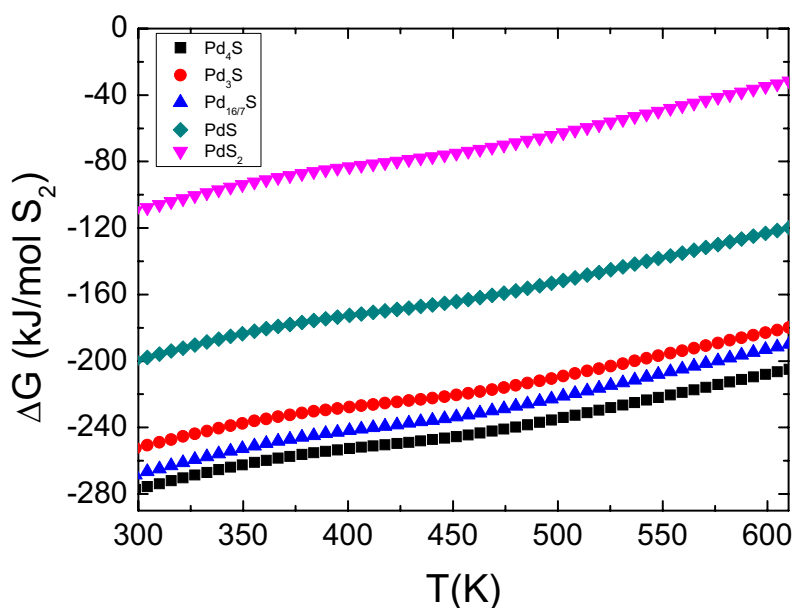
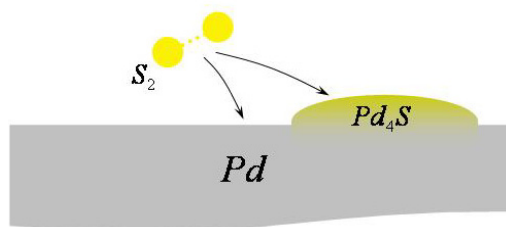


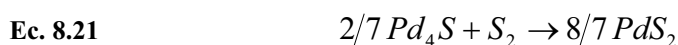
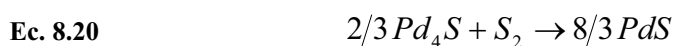
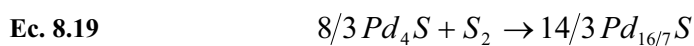
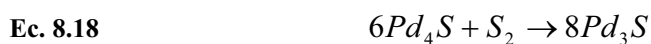
Figura 8.1.- Incrementos de las Energías de Gibbs para las reacciones Ec. 8.13 - Ec. 8.17 expresadas por mol de S_2 , extrapolados a partir de los datos de las Entalpías y Entropías estándar de formación.

Durante esta formación inicial de Pd_4S , existirá en la película una coexistencia entre dicho sulfuro y el Pd metálico. Sin embargo, en el momento que aparece el Pd_4S cabe la posibilidad de que se den otras reacciones donde el vapor de azufre reaccione con el sulfuro ya formado para dar lugar a otras fases más ricas en azufre (Dibujo 8.1).



Dibujo 8.1.- Una vez comienza la sulfuración de Pd puede darse la formación de Pd_4S hasta completar la película, o bien que el Pd_4S reaccione a su vez con el vapor de azufre para dar lugar a fases más ricas en azufre.

Estas reacciones pueden ser las siguientes:



Aplicando la Ec. 8.12 a las reacciones anteriores obtenemos sus Energías de Gibbs, cuya dependencia con la temperatura se encuentra en la figura 8.2.

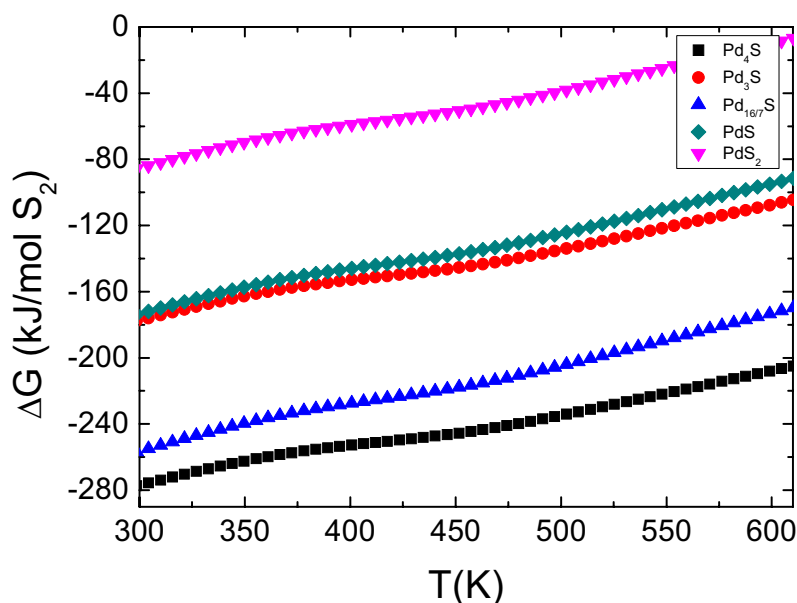
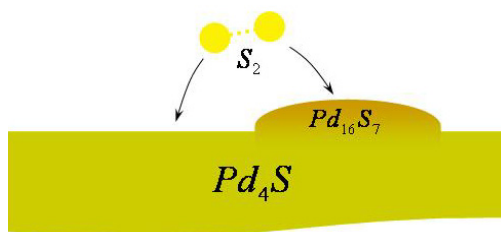


Figura 8.2.- Incrementos de la Energía de Gibbs para las reacciones Ec. 8.13, Ec. 8.18 - Ec. 8.21, extrapoladas a partir de los datos de las Entalpías y Entropías estándar de formación.

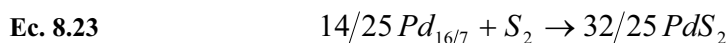
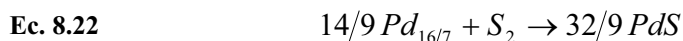
Estos resultados indican que la reacción descrita por la Ec. 8.13 es la más favorable termodinámicamente de entre todas las reacciones Ec. 8.13 - Ec. 8.21, por lo que el compuesto Pd_4S se debe formar al comienzo del proceso de sulfuración, y dicha formación debe continuar hasta agotar el Pd metálico disponible (Figuras 8.1 y 8.2). Una vez agotado el Pd metálico la reacción Ec. 8.13 deja de ser posible, y comienza la reacción de formación de Pd_{16}S_7 a partir del Pd_4S existente (Ec. 8.19), que es la que presenta un ΔG más negativo de las reacciones posibles (Ec. 8.18 - Ec. 8.21).

Una vez formado el Pd_4S , debemos estudiar tanto la reacción de formación de Pd_{16}S_7 , como la formación de otros sulfuros con mayor contenido en azufre (PdS y PdS_2), a partir del nuevo sulfuro que está empezando a formarse, lo que decidirá si la formación de dicho compuesto continuará hasta agotar el sulfuro precedente, o bien se transformará en otro compuesto.



Dibujo 8.2.- La formación de Pd_{16}S_7 puede continuar hasta agotar el Pd_4S , o bien puede reaccionar el Pd_{16}S_7 ya formado con el vapor de azufre para dar lugar a fases más ricas en azufre.

Para ello definimos las reacciones de formación de PdS y PdS_2 a partir de Pd_{16}S_7 :



Aplicando la Ec. 8.12 a las reacciones Ec. 8.22 y Ec. 8.23 obtenemos las expresiones de $\Delta G(T)$ que pueden observarse en la figura 8.3, según las cuales se formaría Pd_{16}S_7 hasta que el Pd_4S se agote.

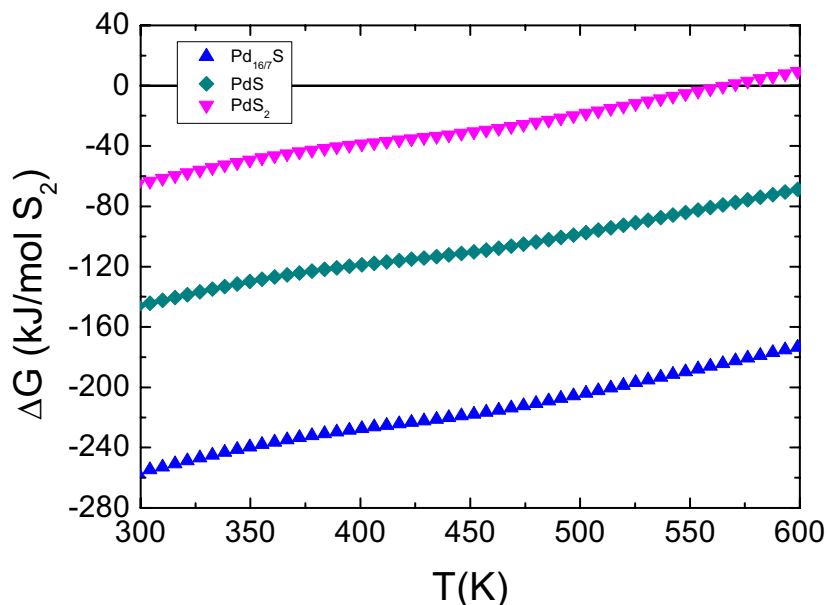
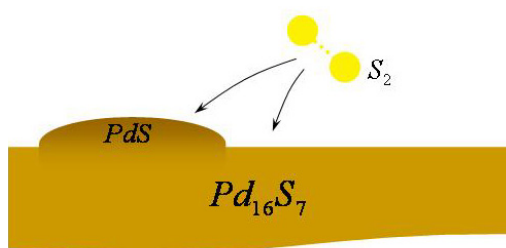
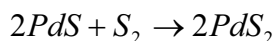


Figura 8.3.- Incrementos de la Energía de Gibbs para las reacciones Ec. 8.19, Ec. 8.22 y Ec. 8.23 , extrapoladas a partir de los datos de las Entalpías y Entropías estándar de formación.

Una vez formado totalmente el Pd_{16}S_7 , la reacción Ec. 8.19 deja de ser posible y tiene lugar la Ec. 8.22, dando lugar a la formación de PdS . Una vez más debemos tener en cuenta la posibilidad de que se produzca la reacción del PdS que se está formando con vapor de azufre, para dar lugar a compuestos de mayor contenido en azufre, en este caso, a PdS_2 :

Ec. 8.24



Dibujo 8.3.- Igual que en las etapas anteriores, al comenzar la aparición del sulfuro PdS , puede continuar su formación hasta completar la película, o puede dar lugar a la formación de fases más ricas en azufre.

En la figura 8.4 se muestra la variación de ΔG con la temperatura para la reacción descrita por la Ec. 8.24, donde se observa que la formación de PdS_2 no es

termodinámicamente espontánea en las condiciones de temperatura y presión de nuestro sistema. Se concluye, por tanto que, termodinámicamente el proceso de sulfuración de la película delgada de Pd, en las condiciones descritas en nuestro trabajo, debe terminar en la formación de PdS.

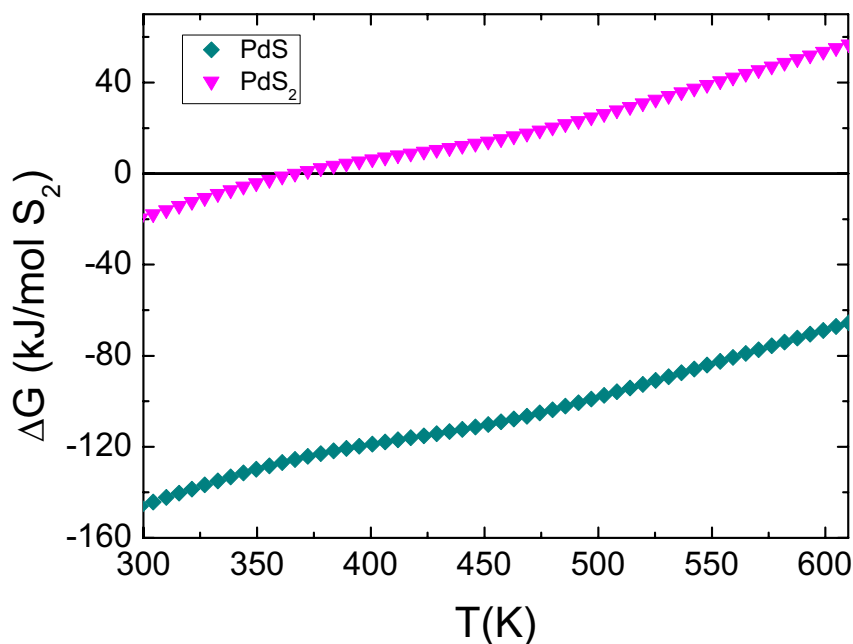
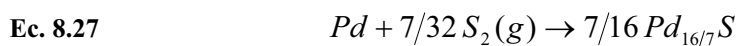
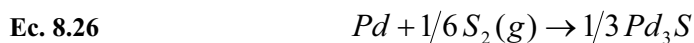
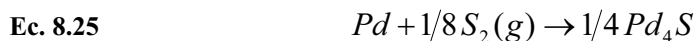


Figura 8.4.- Incrementos de la Energía de Gibbs para las reacciones Ec. 8.22 y Ec. 8.24, extrapoladas a partir de los datos de las Entalpías y Entropías estándar de formación.

Puede resultar desconcertante que al finalizar el proceso se pueda formar un compuesto cuya reacción de formación a partir de sus elementos haya sido previamente descartada, o lo que es lo mismo, que presente, aparentemente, un valor de ΔG que no sea el más negativo (ver Figura 8.1). Esto, sin embargo, es posible debido a que al finalizar el proceso la cantidad de Pd disponible se agota, por lo que el Pd será el elemento limitante. Considerando el Pd como elemento limitante las reacciones de formación de los sulfuros (Ec. 8.13 - Ec. 8.17) se expresan:





Las Energías de Gibbs de reacciones reformuladas de esta manera, se muestran en la figura 8.5. Como se observa, el compuesto que debería formarse termodinámicamente es el PdS por tener el valor de ΔG más negativo.

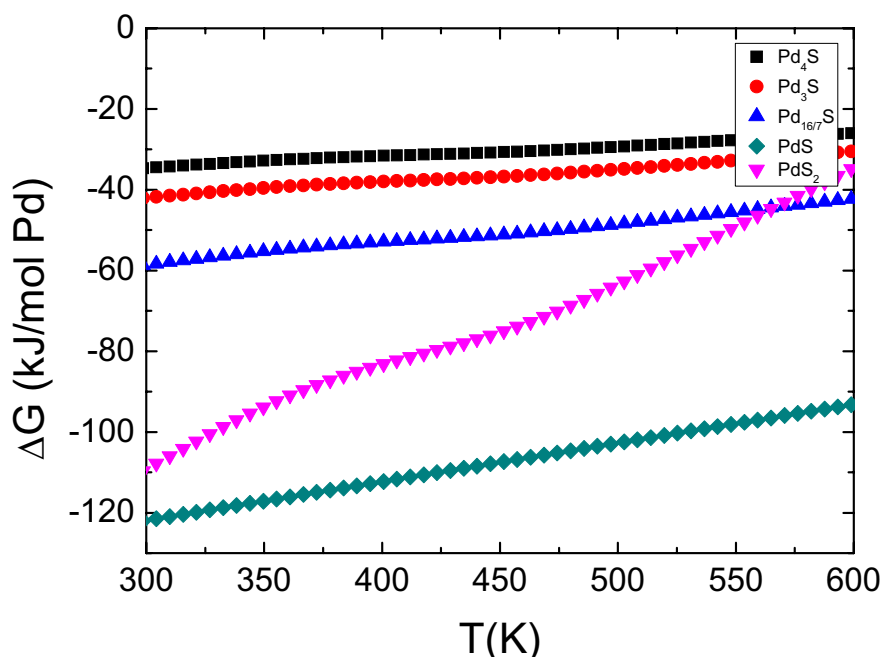
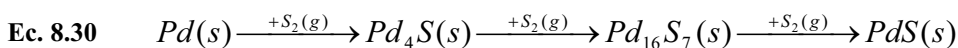


Figura 8.5.- Incremento de las Energías de Gibbs para las reacciones Ec. 8.25 - Ec. 8.29, expresadas por mol de Pd, extrapoladas a partir de los datos de las Entalpías y Entropías estándar de formación.

En conclusión, se ha demostrado termodinámicamente que la reacción de formación de PdS a partir de sus elementos, bajo las condiciones de presión y temperatura utilizadas en este trabajo ($2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar} < P_{S_2} < 3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ y $300 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$), transcurre según la siguiente secuencia:



1.2 Consideraciones Cinéticas

La termodinámica establece que una reacción *puede* ocurrir, no que *vaya* a hacerlo. Toda reacción tiene una energía de activación de la que depende su ritmo de reacción,

de forma que cuanto mayor sea dicha energía de activación más lentamente se producirá. De esta forma, aunque el valor de ΔG para una reacción dada sea el más negativo de un grupo de reacciones con de los mismos reactantes y diferentes productos, hay que atender a sus cinéticas para ver cual de dichos productos va a formarse finalmente.

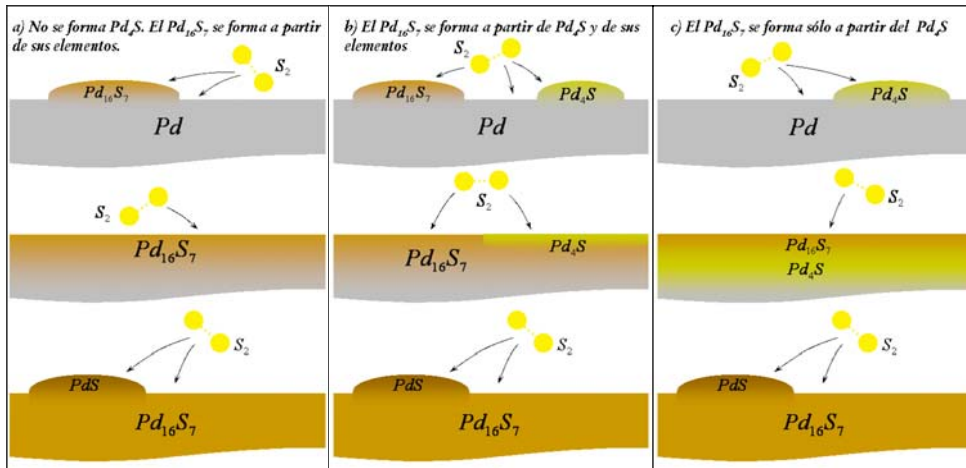
En el caso de la sulfuración de películas delgadas de Pd, el camino de formación predicho por el estudio termodinámico establece que el primer sulfuro en formarse a partir de la reacción directa entre el Pd y la especie S_2 del vapor de azufre debe ser el Pd_4S (Ec. 8.30). Sin embargo, la fase Pd_4S no ha sido detectada experimentalmente, observándose la coexistencia de Pd con $Pd_{16}S_7$ al final de la primera etapa (muestra “a”), de donde se infiere que la cinética de formación del Pd_4S es más lenta que la del $Pd_{16}S_7$. Asumiendo una mayor velocidad de formación del sulfuro $Pd_{16}S_7$, se proponen tres mecanismos de formación de dicho sulfuro que podrían explicar la diferencia entre el camino de reacción predicho por la termodinámica y el observado experimentalmente. Para ello es necesario tener en cuenta los posibles pasos limitantes de la formación del Pd_4S , a saber:

- i)* la disociación de la molécula S_2 en la superficie de la muestra,
- ii)* la adsorción de los átomos de azufre en el paladio,
- iii)* la absorción de los átomos de azufre en el paladio,
- iv)* el cambio de estructura de Pd metal a sulfuro Pd_4S ,
- v)* la difusión de los átomos para dar lugar al crecimiento de la capa de sulfuro.

En primer lugar, los tres primeros pasos *i)*, *ii)* e *iii)* pueden descartarse, ya que ambos se producen antes de la formación de cualquier sulfuro, por lo que son pasos comunes a todos ellos y no suponen la alteración del camino de reacción dado por la termodinámica. Por otro lado, tenemos:

- iv)* si el paso limitante es el cambio de estructura de Pd metálico a sulfuro Pd_4S ,
 - la reacción descrita por la Ec. 8.15 puede producirse directamente sin que se llegue a producir la formación del compuesto Pd_4S (Dibujo 8.4a).
- v)* si el proceso limitante es el crecimiento de la capa, podemos encontrar dos situaciones,

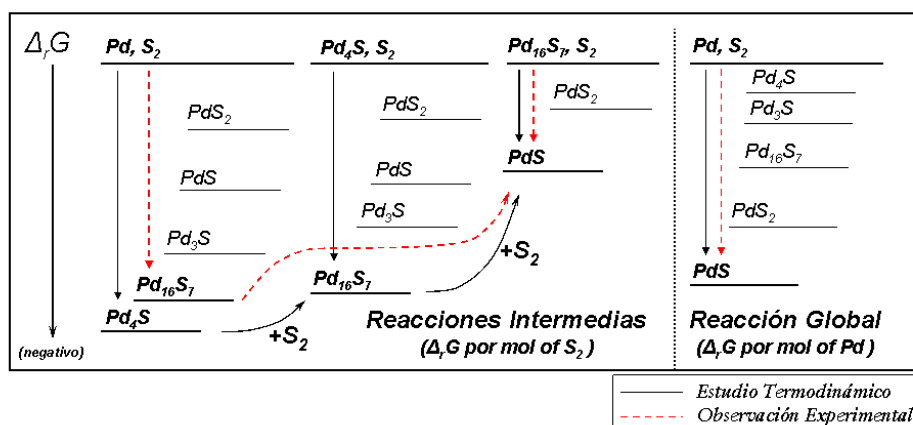
- en primer lugar, dado que las Energías de Gibbs de formación del Pd_4S y del Pd_{16}S_7 (Ec. 8.13 y Ec. 8.15, respectivamente) son muy parecidas (se diferencian en un $\sim 4\%$), ambas reacciones pueden ocurrir al principio simultáneamente (o casi simultáneamente), pero creciendo en proporciones desiguales en favor del Pd_{16}S_7 por su mayor velocidad de formación (Dibujo 8.4b).
- en segundo lugar, la formación de Pd_4S puede producirse inicialmente en la superficie de la muestra, dándose a continuación la formación de Pd_{16}S_7 a partir de éste (Ec. 8.19) con una velocidad de reacción mayor, de forma que el compuesto Pd_4S se agota antes de reaccionar el Pd totalmente (Dibujo 8.4c).



Dibujo 8.4.- Ilustración de las etapas iniciales del proceso de formación en las que la cinética de reacción juega un papel relevante. a) El Pd_4S no se forma, mientras que el Pd_{16}S_7 se forma a partir de sus elementos. b) El Pd_{16}S_7 se forma a partir de Pd_4S y de sus elementos. c) El Pd_{16}S_7 se forma sólo a partir de Pd_4S .

La formación final de Pd_{16}S_7 descrita por estos tres mecanismos, se produce en dos etapas que producen un máximo en la evolución de la resistencia in situ. Sin embargo, la formación de cualquiera de los sulfuros implica una variación de la resistencia monótonamente creciente [20], lo que anula la posibilidad planteada en el punto *iv*) (Dibujo 8.4a), y que, a su vez implica que el sulfuro Pd_4S , tal como predecía la termodinámica debe formarse, aunque se produzca su transformación en Pd_{16}S_7 antes de consumir todo el Pd. Lamentablemente, las dos situaciones planteadas en el punto *v*) (Dibujos 8.4b y 8.4c) son por completo indistinguibles para nuestro sistema experimental.

En conclusión, el estudio termodinámico llevado a cabo en el sistema Pd-S sugiere un camino de formación del sulfuro PdS que explica los resultados experimentales (Dibujo 8.5). Dicho estudio predice la aparición de fases intermedias en el proceso de formación del sulfuro PdS. Además, de la diferencia entre la predicción teórica y la observación experimental, se puede deducir la existencia de restricciones cinéticas en la formación o crecimiento de la fase Pd₄S en los primeros momentos del proceso de sulfuración, que favorece la aparición del sulfuro Pd₁₆S₇, sin que pueda ser corroborada su formación.



Dibujo 8.5.- Esquema gráfico del camino de reacción predicho por la termodinámica (flechas continuas negras) junto con el observado experimentalmente (flechas discontinuas rojas).

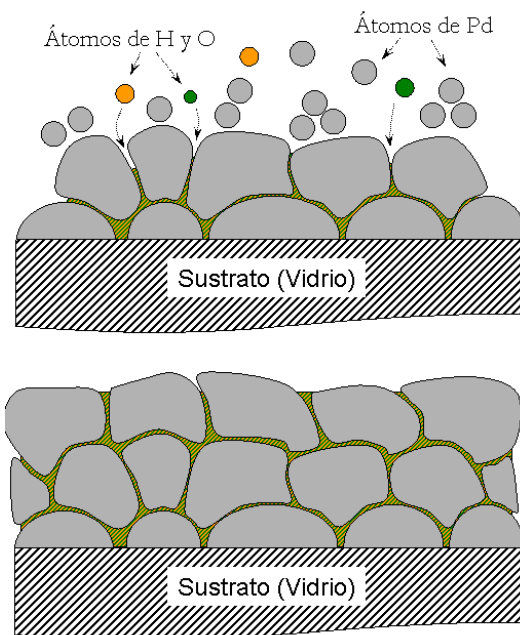
2. Propiedades de las películas

A lo largo del proceso de sulfuración, la transformación desde el Pd inicial hasta el PdS final, se puede ver claramente en las propiedades estructurales de las películas. No obstante, dicha transformación también queda reflejada en la evolución de la composición, así como en las propiedades ópticas y de transporte.

2.1 Películas de Pd

Las películas iniciales de Pd tienen espesores de ~40 nm y rugosidades del orden de ~3 nm. Son películas nanocristalinas de 15 nm de tamaño de cristalito, y tienen estructura cúbica con un parámetro de red similar al tabulado [21] (Tabla 8.1). El análisis RBS/ERDA, sin embargo, estima la densidad del Pd depositado en un 57% de

la densidad del Pd en volumen. La reducción de la densidad en películas delgadas es un fenómeno conocido que está documentado [20, 22], de hecho, este resultado es similar al calculado para películas delgadas de Fe de 42 nm de espesor depositadas por el mismo método (63% de la densidad del Fe en volumen, Capítulo-4 pag. 74) [20]. Los resultados obtenidos del análisis de composición y la similitud del parámetro de red con el del volumen indican la presencia de una elevada densidad de defectos situados principalmente en los bordes de grano. Las medidas de RBS-ERDA muestran la existencia de impurezas de H y O, que, de acuerdo con la observación anterior, deben estar localizadas fundamentalmente en las fronteras de grano. Por otra parte, es muy probable que ambos elementos se encuentren ligados. Esta afirmación puede hacerse puesto que el Pd es un catalizador para la desorción de hidrógeno en condiciones ambientales, por lo que si tuviera H atómico tendería a liberarlo [23]. Además, dado que el Pd no es un material susceptible de oxidarse (a presión y temperatura ambiente), es muy probable que la entrada de H y O se haya producido durante la evaporación, seguramente por difusión a través de las fronteras de grano, donde se encuentra la mayor parte de los defectos de red de Pd. Esta situación está ilustrada en el dibujo 8.6.



Dibujo 8.6.- Dibujo esquemático de la difusión de los átomos de H y O por las fronteras de grano, durante el depósito de la películas de Pd.

La caracterización de las propiedades de transporte ($\rho = 1.3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, $S = 5.8 \mu\text{V/K}$) muestra valores que difieren de los publicados en Pd en volumen ($\rho = 1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, $S = -9.3 \mu\text{V/K}$). Las diferencias entre ambos pueden ser debidas a varias causas: la disminución del espesor, la densidad de defectos que pueda tener la película y/o el tamaño de grano. El comportamiento tanto de la resistividad como del coeficiente Seebeck de películas delgadas de Pd ha sido estudiado por varios autores [24 - 27], donde, en general, todos los trabajos muestran un aumento de ρ de hasta un factor 3, y una variación de S hacia valores positivos, con la reducción del espesor. No obstante, es el trabajo de G. Wedler et al. [24] el que realiza un estudio más completo del efecto de la disminución del espesor en las propiedades de transporte de láminas delgadas de Pd, y la fuerte influencia que tiene el recocido de homogeneización tras su depósito. En los resultados de este trabajo, tanto el valor del coeficiente Seebeck como la resistividad de películas delgadas de 45 nm de espesor (sometidas a recocido de homogeneidad) se corresponden con los valores del Pd en volumen. La comparación con nuestros resultados indica una alta densidad de defectos en las películas de Pd utilizadas en este trabajo.

Para explicar el comportamiento de la resistividad en películas delgadas se han propuesto varios modelos, entre los que destacan el de Fuchs-Sondheimer (FS) [28, 29] y el de Mayadas-Shatzkes (MS) [30]. El primer modelo, FS, tiene en cuenta la reducción del tamaño de la película a través de la relación entre el recorrido libre medio (l_0) y el espesor (d). Además contiene un parámetro empírico, p , que indica la fracción de portadores reflejada de forma especular en la superficie de la película ($0 \leq p \leq 1$, con $p=1$ para una reflexión totalmente especular). La resistividad resultante con este modelo (ρ_{FS}) se expresa:

Ec. 8.31
$$\frac{\rho_{FS}}{\rho_0} = 1 + \frac{8}{3}(1-p)\frac{l_0}{d}$$

donde ρ_0 es la resistividad en el material en volumen.

El segundo de los modelos, MS, tiene en cuenta la contribución de los bordes de grano a través de la relación del tamaño de grano (D) en la dirección de movimiento de los portadores con l_0 . También define un parámetro, R , que se puede interpretar como la probabilidad de dispersión en los bordes de grano, y viene a ser un indicador de la cantidad de defectos que hay en éstos. La resistividad eléctrica según este modelo (ρ_{MS}) se expresa:

Ec. 8.32
$$\frac{\rho_{MS}}{\rho_0} = 1 - \frac{2}{3}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \text{Ln}\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)$$

donde α es:

Ec. 8.33
$$\alpha = \frac{l_0}{D} \left(\frac{R}{1-R} \right)$$

Considerando ambos efectos, la resistividad total (ρ_{Tot}) en películas delgadas se puede obtener combinando ambos modelos según la fórmula [31, 32]:

Ec. 8.34
$$\rho_{Tot} = \rho_{MS} + \rho_{FS} - \rho_0$$

Con los datos que disponemos, sin embargo, los efectos del espesor (ρ_{FS}) y del tamaño de grano (ρ_{MS}) son indistinguibles, por lo que no se pueden obtener valores de R y p individualmente. No obstante, sí se pueden evaluar las ecuaciones Ec. 8.31 - Ec. 8.34 para el caso de nuestras películas de Pd asignando parejas de valores (R, p) que expliquen los valores de la resistividad obtenidos experimentalmente. En las figuras 8.6a y 8.6b encontramos los valores ρ_{MS} - ρ_{FS} y sus correspondientes parejas R-p, respectivamente. Para este cálculo se han utilizado los valores $l_0 = 25.5$ nm [33], $d = 40$ nm y $D = 15$ nm, donde se ha asumido que el tamaño de cristalito coincide con el tamaño de grano. Como puede observarse, el término debido al efecto del tamaño de grano es un orden de magnitud mayor que el debido al espesor. Además, los resultados obtenidos muestran un valor casi constante de $R = 0.9$ para cualquier valor de p, lo que indica un papel fundamental de los bordes de grano en la resistividad de la película, sin que tenga apenas importancia el espesor de la misma. El valor de R obtenido es más elevado que los obtenidos de otros ajustes realizados en películas y nanohilos de otros metales (e.g., Cu, Au, Al [31, 32, 34, 35]), que se encuentran generalmente por debajo de $R = 0.6$, aunque para el caso de nanohilos de Au se obtienen valores de R de hasta 0.9, lo que es interpretado como la ausencia de filas de átomos en los bordes de grano [31]. El elevado valor de R, aplicado a nuestro caso, indica la existencia de defectos en las fronteras de grano, como ya se apuntaba anteriormente en las medidas de composición. Además, la presencia de impurezas de H y O en dichas fronteras puede jugar un papel importante en la dispersión de los portadores.

Por tanto, la alta resistividad observada en nuestras películas en comparación con las resistividades mostradas en trabajos precedentes también en película delgada ($\sim 10^{-5}$

$\Omega \cdot \text{cm}$ [24 - 27]), se puede explicar si tenemos en cuenta que en todos ellos se asume un tamaño de grano similar al espesor de la muestra, mientras que en nuestro caso es ~ 3 veces menor. Esto implica una mayor contribución de los bordes de grano.

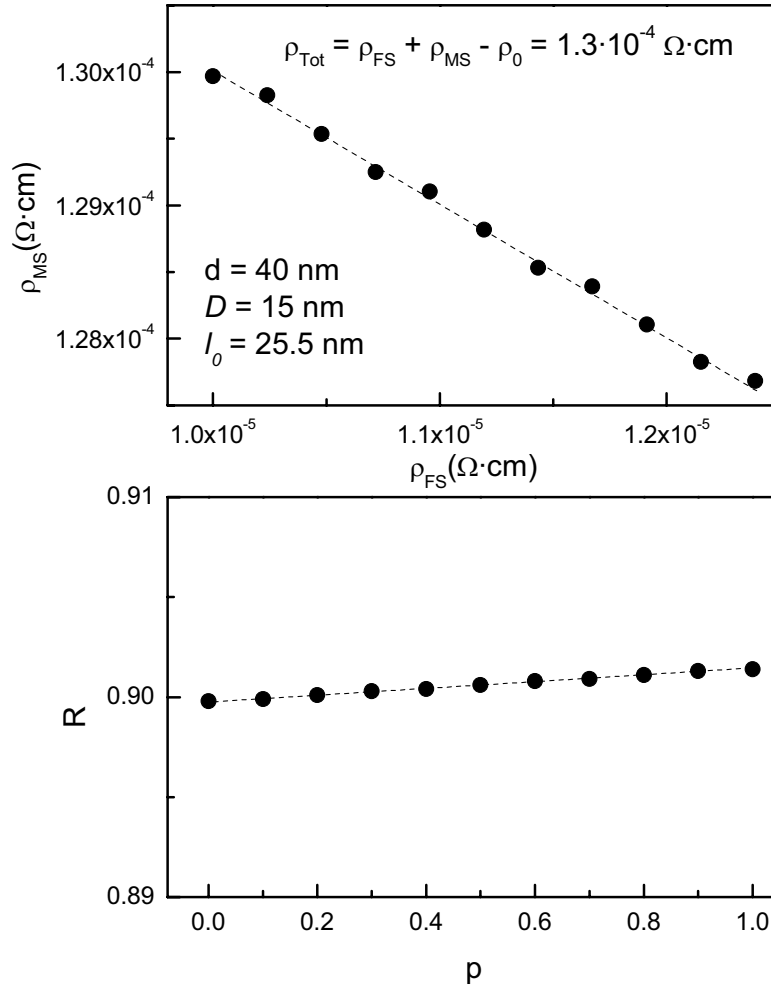


Figura 8.6.- Parejas de valores a) ρ_{MS} - ρ_{FS} y b) R - p , que explican la resistividad de las películas de Pd obtenida experimentalmente. Los valores del recorrido libre medio, tamaño de cristalito y espesor utilizados son: $l_0 = 25.5 \text{ nm}$ [33], $D = 15 \text{ nm}$ y $d = 40 \text{ nm}$, respectivamente.

La dependencia de la resistividad y del coeficiente termoeléctrico con la temperatura, con el espesor de la película y con el tratamiento de recocido se ha estudiado previamente [24, 25], concluyéndose que la resistividad es tanto menor, y el coeficiente Seebeck es tanto más negativo, cuanto mayor es el espesor de la película y más alta su

temperatura de recocido. En la situación límite estos valores son cercanos a los del Pd en volumen. En particular, los resultados del trabajo de G. Wedler et al. [24] para películas de espesor de ~ 15 nm, muestran que ϱ aumenta significativamente respecto de los valores del volumen para espesores menores de ~ 30 nm, y que el coeficiente Seebeck puede tomar valores positivos ($S \sim 1 \mu\text{V/K}$, en películas con recocido de homogeneización a $T = 300$ K). Por otro lado, dado que la descripción del coeficiente Seebeck incluye la resistividad eléctrica (Ec. 5.2, [36]), es lógico pensar que su valor también venga influido por los defectos existentes en las fronteras de grano.

Por último, las medidas de absorción óptica muestran valores del coeficiente de absorción α entre 2.5 y 3.5 cm^{-1} , para energías fotónicas desde 1eV hasta 3eV , respectivamente (Figura 7.10). Aunque no ha sido posible encontrar datos del coeficiente de absorción óptico del Pd en la bibliografía, los valores de la reflectancia obtenidos en este trabajo (Figura 8.7) están en buen acuerdo con los publicados en la literatura para Pd policristalino en volumen [37].

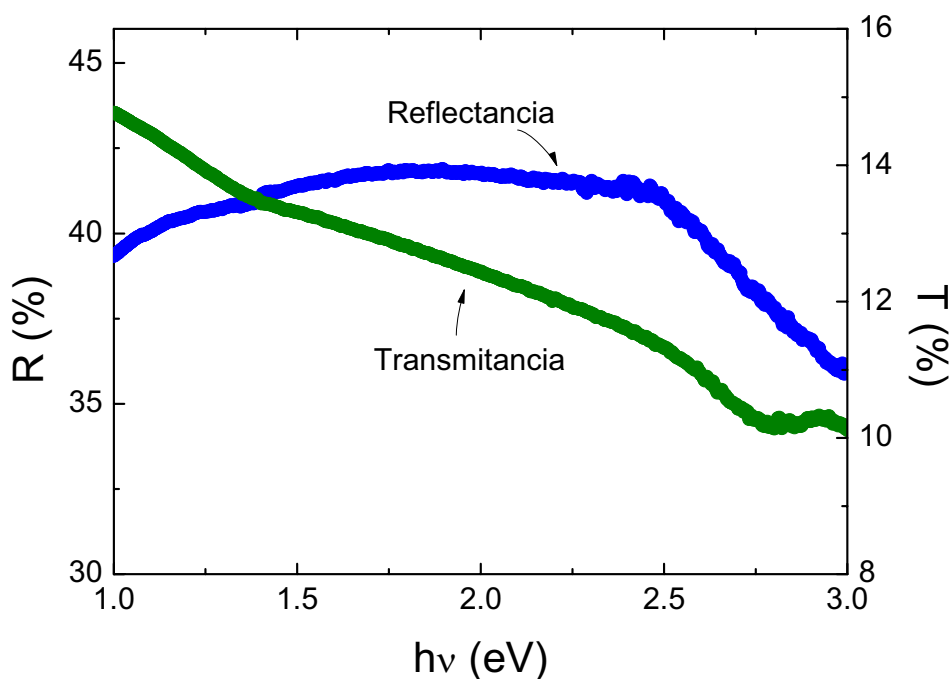
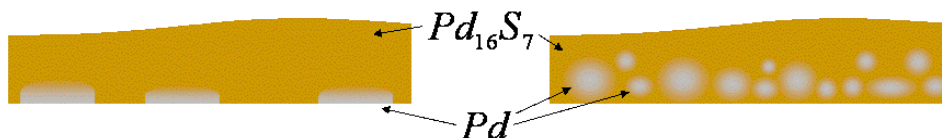


Figura 8.7.- Medidas experimentales de la reflectancia y la transmitancia en las láminas de Pd iniciales.

2.2 Películas de $Pd_{16}S_7$

El comienzo de la sulfuración de las películas delgadas de Pd da lugar a la formación del sulfuro $Pd_{16}S_7$ en dos etapas. En la primera (muestra “a”), dicho sulfuro aparece pobremente cristalizado coexistiendo con Pd metálico que aún permanece sin reaccionar, completándose su formación y cristalización en la segunda etapa (muestra “b”). Los resultados de RBS-ERDA de la muestra “a”, de hecho, presentan una variación de la relación atómica S/Pd que desciende con la profundidad de la película ($S/Pd = 0.48$ en la superficie de la muestra, $S/Pd = 0.45$ en la superficie del sustrato). Este descenso del contenido de azufre apoya el crecimiento del sulfuro desde la superficie de la muestra tal como supone la migración de vacantes catiónicas. De esta forma, al finalizar la primera etapa, el $Pd_{16}S_7$ formado debe encontrarse sobre el Pd metálico que permanece en la película sin sulfurar. Sin embargo, el valor que presenta cerca del sustrato no indica la existencia de una capa de Pd sin reaccionar, por lo que el Pd remanente debe localizarse, bien en islas, bien en el centro de los granos, siendo más abundante cerca del sustrato tal como está ilustrado en el dibujo 8.7.



Dibujo 8.7.- Representación esquemática de la coexistencia del $Pd_{16}S_7$ y el Pd en la muestra “a”, de acuerdo con los resultados de DRX (existencia de ambas fases) y RBS-ERDA (variación de la relación atómica S/Pd entre 0.48 y 0.45 desde la superficie de la muestra hasta el sustrato, respectivamente)

En la figura 8.8 podemos observar la evolución de la resistencia in situ (normalizada al valor inicial, R_N) de las muestra “a” y “b”. Es un hecho significativo que la muestra “a”, teniendo un carácter claramente metálico (como muestran sus valores de ρ y S , ver tabla 7.3, y el coeficiente de absorción óptico) presente un coeficiente de temperatura de la resistencia negativo (TCR, de sus siglas en inglés). Este comportamiento anómalo se presenta habitualmente en películas delgadas discontinuas, en las que la conducción a través de las islas se produce por efecto túnel [38]. Este comportamiento sugiere la localización del Pd metálico restante en forma de islas o granos aislados, apoyando la situación planteada con las medidas de composición, tal como está descrita en el dibujo 8.7.

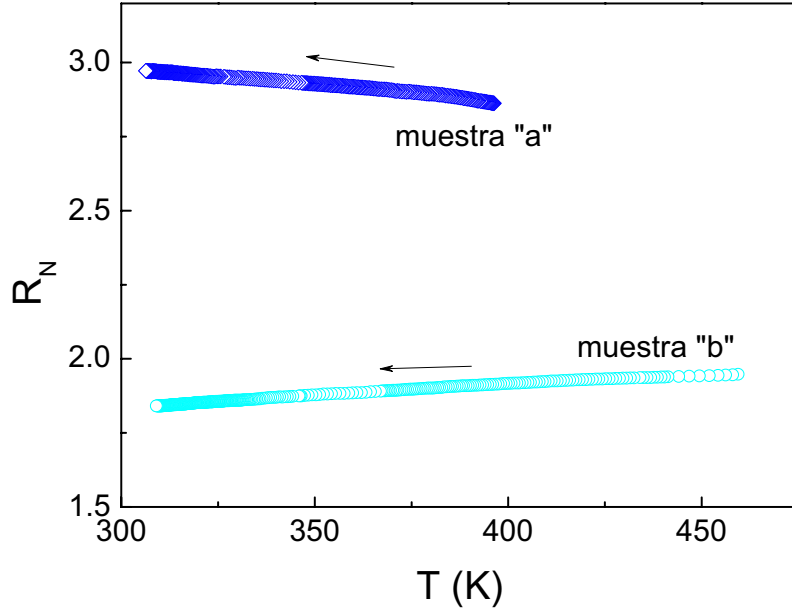


Figura 8.8.- Evolución de la resistencia in situ normalizada al valor inicial (R_N) para las muestra "a" (primera etapa) y "b" (segunda etapa) durante el enfriamiento del sistema.

La primera de las etapas de la sulfuración finaliza tras un incremento de la resistencia, que posteriormente desciende para completarse la segunda etapa. Este descenso de un 20% de R_N durante el proceso final de formación y cristalización del Pd_{16}S_7 , se produce a pesar del aumento de la resistividad ex-situ entre el fin de la primera y de la segunda etapa ($\rho_b/\rho_a = 1.04$), y es debido a la diferencia registrada en los incrementos de los espesores de las muestras "a" y "b" ($d_b/d_a = 1.3$):

$$\frac{(R_N)_b}{(R_N)_a} = \frac{\rho_b}{\rho_a} \cdot \frac{d_a}{d_b} = 0.8$$

De esta forma, al completarse la formación de Pd_{16}S_7 la resistencia eléctrica dibuja un máximo, cuya situación corresponde con el fin de la primera etapa. Como se demuestra en el análisis del mecanismo de sulfuración de películas delgadas de Fe, la transformación directa de un metal en sulfuro implica una variación monótona de su resistencia eléctrica, cuya forma depende del paso limitante de la reacción que está teniendo lugar [20]. Así, si la formación de Pd_{16}S_7 se produjese directamente a partir del Pd inicial, ésta habría tenido lugar con un valor de la resistencia siempre creciente,

por lo que, para explicar dicho máximo, es necesaria la existencia de un proceso (o fase) intermedio.

El Pd_{16}S_7 finalmente cristalizado (muestra “b”) tiene un espesor de 61 nm y una rugosidad de ~ 3 nm. Presenta una estructura cúbica con un tamaño de cristalito de 51 nm y un parámetro de red en buen acuerdo con el valor tabulado, aunque ligeramente contraído [21] (Tabla 7.1). Su composición medida por EDX muestra una relación S/Pd media de 0.54 ± 0.03 , mientras que los resultados de RBS-ERDA dan una relación S/Pd media de 0.49 ± 0.03 , variando su valor desde 0.51 en la superficie de la película hasta 0.48 cerca del sustrato. Esta relación S/Pd resulta ligeramente superior a la de la muestra “a”, correspondiendo con la desaparición del Pd que quedaba sin sulfurar al final de la primera etapa. El valor de la estequiometría de la muestra, sin embargo, resulta superior a la estequiometría nominal de la fase ($\text{S/Pd} = 7/16 = 0.44$). Esta desviación de la estequiometría puede estar causada tanto por vacantes de Pd, como por exceso de S. En este sentido, la pequeña contracción del parámetro de red apunta a la existencia de vacantes de Pd en el sulfuro formado, más que a la presencia de S intersticial.

Los valores de la resistividad y del coeficiente Seebeck del Pd_{16}S_7 (muestra “b”) muestran un carácter metálico. La variación del coeficiente de absorción (α) con la energía fotónica incidente es muy similar a la mostrada por la lámina de Pd (Figura 7.10) corroborando el comportamiento metálico observado. El valor de α es aproximadamente la mitad del mostrado por las películas delgadas de Pd, y oscila entre 1 y $1.8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para $h\nu$ entre 1 y 3 eV. En la literatura no hay datos referentes a las propiedades ópticas y de transporte del Pd_{16}S_7 , siendo éstos los primeros datos en publicarse [39]. No obstante, los datos publicados de las resistividades de los sulfuros de Pd de bajo contenido en azufre (Pd_4S y Pd_3S), también muestran comportamiento metálico con valores muy similares que muestran una tendencia creciente con el contenido en azufre ($\rho = 3.2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ y $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, respectivamente) [40].

2.3 Películas de PdS

Durante la tercera etapa del proceso, el valor de la resistencia in situ muestra un aumento de un orden de magnitud que está directamente relacionado con la transformación del Pd_{16}S_7 a PdS (Figura 7.1). Esta transformación también está reflejada en la variación de las propiedades de transporte medidas ex-situ de la muestra

“c”, donde la resistividad aumenta dos órdenes de magnitud, y el coeficiente Seebeck toma valores negativos de cientos de microvoltios por Kelvin (Tabla 7.3). Durante la cuarta etapa, R_N sigue aumentando, aunque dentro del orden alcanzado al final de la tercera, siendo los valores de las propiedades de transporte obtenidos en la muestra “d” algo más elevados (ρ aumenta un factor 3 y S es un factor 2 más negativo, Tabla 7.3). En ambas muestras se obtiene por DRX la fase tetragonal PdS, con los parámetros de red similares a los tabulados, salvo el parámetro de red a de la muestra “c”, que presenta un valor algo inferior, reduciendo el volumen de la celda un $\sim 0.7\%$ (Tabla 7.1).

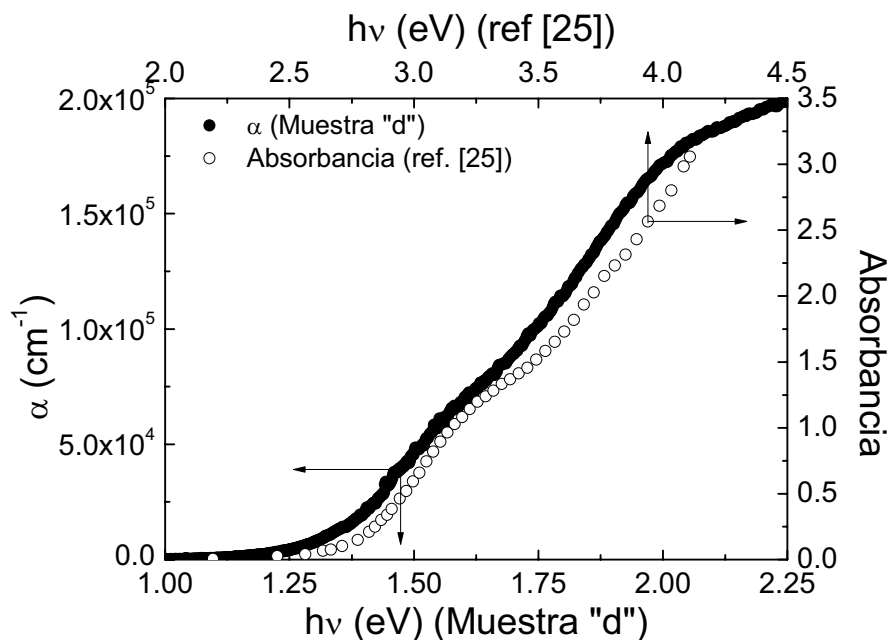


Figura 8.9.- Representación del coeficiente de absorción (α) de la muestra “d” junto con la absorbancia de nanopartículas de PdS (Malik et al. [42]). La similitud entre ambas medidas indica que la absorción a $h\nu < 1.7$ eV de las láminas es debida a transiciones intrínsecas del PdS.

Los resultados mostrados por las propiedades de transporte tanto de la muestra “c” como de la muestra “d” son típicos de un comportamiento semiconductor de conductividad tipo-n. Las medidas ópticas llevadas a cabo en las muestras “c” y “d” confirman las características semiconductoras del PdS observadas en sus propiedades de transporte. El coeficiente de absorción alcanza valores de $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para una energía fotónica de 2eV (Figura 7.10). La estructura que aparece en el borde de absorción para $h\nu < 1.7$ eV fue asociada a transiciones de niveles de energía situados

dentro de la banda prohibida [41]. Esta estructura también ha sido observada en la absorbancia de nanopartículas de PdS (<5 nm) [42]. La absorbancia de las nanopartículas está representada junto con nuestros datos en la figura 8.9, cada una frente a sus respectivas energías fotónicas, mostrando una gran similitud entre ellos. Dado que esta similitud se produce en el mismo compuesto, PdS, pero obtenido por métodos distintos y con tamaños de partícula muy diferentes, es probable que dicha estructura sea debida a transiciones intrínsecas del material y no a transiciones desde niveles de energía de defectos en la banda prohibida. Para obtener la naturaleza de las transiciones responsables de la absorción óptica se han ajustado los datos de α frente a $h\nu$ mediante la Ec. 8.35 [43]:

$$\text{Ec. 8.35} \quad (\alpha \cdot h\nu)^n = B(h\nu - E_0)$$

donde E_0 es la energía de la transición (E_G para transiciones directas, y $E_G \pm E_F$ para transiciones indirectas, siendo E_F la energía del fonón asociado), y n depende del tipo de transición ($n = 1/2, 1/3, 2$ y $2/3$ para transiciones indirectas permitidas y prohibidas, y transiciones directas permitidas y prohibidas, respectivamente). El mejor ajuste de los datos se ha conseguido para $n = 2$ y está mostrado en la figura 8.10. El análisis realizado en las muestras “c” y “d” sugiere la existencia de dos transiciones directas permitidas en ambas películas, una primera en $E_G = (1.70 \pm 0.02)$ eV y una segunda transición más débil en $E_G = (1.45 \pm 0.02)$ eV. Malik et al. [42] dan un valor de $E_G = 2.71$ eV, aunque no ofrecen explicación ninguna del método de obtención. La diferencia entre este valor y el obtenido en las películas de PdS “c” y “d” es debido al efecto de confinamiento cuántico, que en sistemas de tamaño muy reducido produce un desplazamiento del borde de absorción óptico hacia energías mayores, debido a la correspondiente alteración de la estructura de bandas del material [44, 45]. Por tanto, el desplazamiento observado en el E_G de las nanopartículas respecto de las muestras “c” y “d” es coherente debido al tamaño de cristalito en las películas de PdS es un orden de magnitud mayor que el de las nanopartículas. Por otra parte, nuestros resultados concernientes al valor de la banda prohibida están de acuerdo con Folmer et al. [46], que estimó un límite máximo de 2 eV a través de medidas fotoelectroquímicas. Singhal et al., sin embargo, introduce el PdS dando un valor de $E_G \sim 2$ eV, aunque no cita la fuente de referencia. Hasta donde nosotros conocemos, estos datos, junto con la estimación de Savinov ($E_G \sim 1.3$ eV [47]) son los únicos datos sobre la energía de la banda prohibida del PdS en la bibliografía anteriores a nuestros resultados.

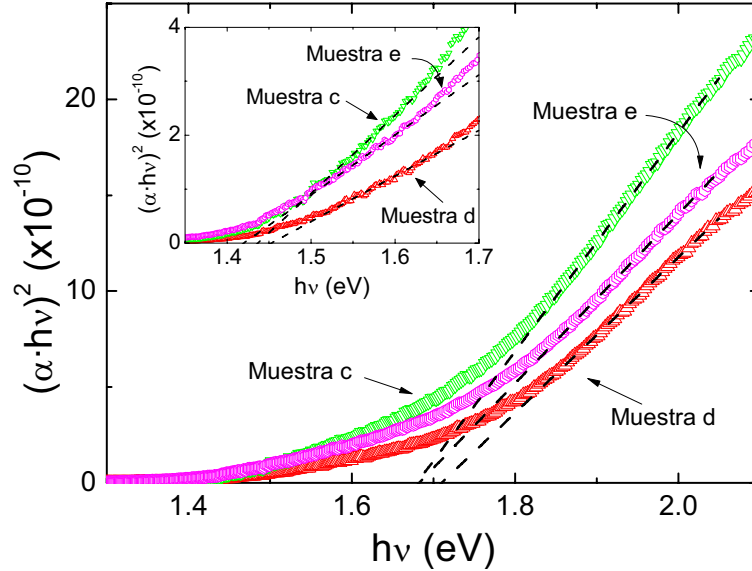


Figura 8.10.- Ajuste del coeficiente de absorción de las muestras “c”, “d” y “e” mediante la Ec. 8.35. La gráfica principal muestra el ajuste de la transición de más alta energía, mientras que la figura de detalle muestra el de la transición de más baja energía.

Los resultados de RBS-ERDA realizados en las películas “c” y “d” muestran una relación atómica S/Pd media similar ($S/Pd = (0.98 \pm 0.05)$ y $S/Pd = (1.00 \pm 0.05)$, respectivamente), aunque en el caso de la muestra “c” su composición varía desde 1.02 en la superficie hasta 0.94 cerca del sustrato, mientras que la muestra “d” presenta una composición constante a lo largo de toda la película sólo descendiendo cerca del sustrato a 0.98. Los resultados de EDX, por otra parte, también muestran una relación $S/Pd = 1.00$ para la muestra “d”, mientras que en el caso de la muestra “c” el resultado es considerablemente inferior, $S/Pd = 0.88$ (Tabla 7.2). La contracción de la celda observada en la muestra “c” apunta a la falta de estequiometría que, de acuerdo con los resultados de EDX sería debida a la existencia de vacantes de S. Este hecho, además, es consistente con el tipo de conducción obtenida en este material (tipo-n), dado que la existencia de vacantes aniónicas en los sulfuros están asociadas con conductividades tipo-n (ver por ejemplo ref. [48]).

Los valores de las propiedades de transporte mostrados por la muestra “d” indican un buen comportamiento del material de cara a posibles aplicaciones termoeléctricas. Para determinar la calidad termoeléctrica de un material se define la figura de mérito, ZT , como:

Ec. 8.36

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} = \frac{S^2}{\rho \cdot \kappa}$$

donde T es la temperatura en K, S es el coeficiente Seebeck, σ es la conductividad eléctrica, ρ la resistividad eléctrica y κ la conductividad térmica. Sin embargo, dada la dificultad de la medida de κ , sobre todo en el caso de láminas delgadas, es común utilizar el llamado Factor de Potencia termoeléctrico, como aproximación para conocer la calidad termoeléctrica de un material. El Factor de Potencia se define como:

Ec. 8.37

$$\text{Factor de Potencia} = S^2 \cdot \sigma = \frac{S^2}{\rho}$$

Usando lo valores de las propiedades de transporte de las muestras “c”, “d” y “e” (Tabla 7.3) se puede determinar un Factor de Potencia que varía entre $1.03 \cdot 10^{-4}$ W/K²m y $1.28 \cdot 10^{-4}$ W/K²m. Si comparamos estos valores con los de otros materiales referentes en este campo (ver Tabla 8.1), vemos que su valor es inferior sólo en un orden de magnitud respecto de los materiales en volumen, y del mismo orden que los preparados en lámina delgada, lo cual, a falta de medir su conductividad térmica, lo hace un material prometedor para su uso en aplicaciones termoeléctricas.

Muestra	Forma	$S^2 \cdot \sigma$ (W/K ² m)	Ref.
Bi _{1.65} Te ₃	Monocristal	$5.76 \cdot 10^{-3}$	[49]
Bi ₂ Te _{2.85} Se _{0.15}	Monocristal	$4.48 \cdot 10^{-3}$	[49]
TiS ₂	Monocristal	$3.71 \cdot 10^{-3}$	[49]
CoSb ₃	Monocristal	$1.44 \cdot 10^{-3}$	[49]
La(FeCo)Sb ₃	Monocristal	$6.66 \cdot 10^{-4}$	[49]
FeS ₂	Cristal natural	$5.00 \cdot 10^{-4}$	[50]
Bi₂Te₃	Lámina delgada	$3.00 \cdot 10^{-4}$	[51]
PdS (muestra “d”)	Lámina delgada	$1.28 \cdot 10^{-4}$	[52]
Ti doped FeS ₂	Lámina delgada	$8.41 \cdot 10^{-5}$	[53]

Tabla 8.1.- Valores de algunos materiales termoeléctricos conocidos.

Por último, la evolución de la resistencia durante el enfriamiento del sistema (Figura 8.11) indica un valor del coeficiente TCR negativo, como corresponde a compuestos semiconductores. La anomalía observada en la muestra “d” es un artefacto producto de un error experimental sucedido durante el enfriamiento, aunque, dada su semejanza con la muestra “e”, cabe esperar que su comportamiento real sea similar al de ésta.

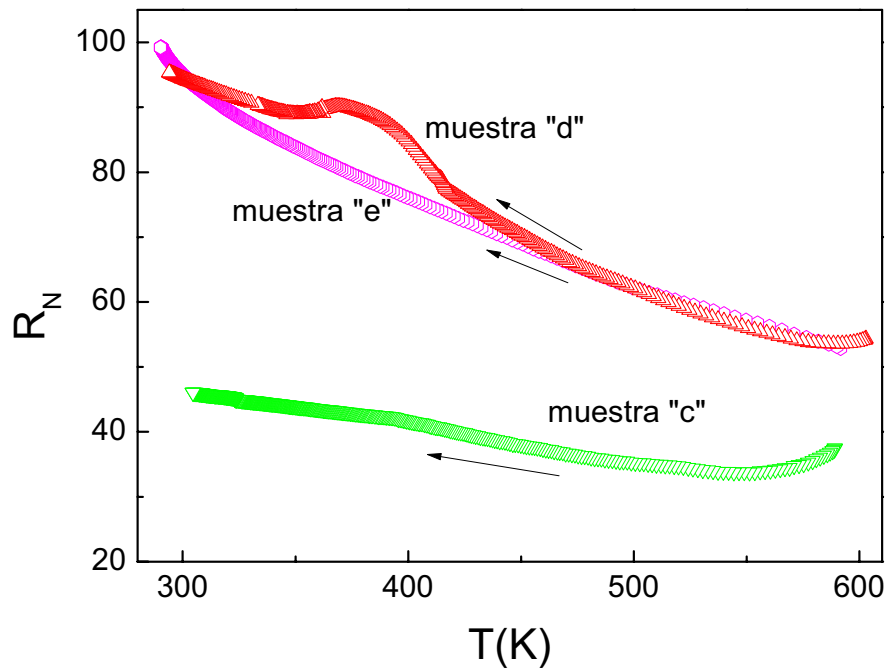


Figura 8.11.- Enfriamiento de la resistencia normalizada al valor inicial para las muestras “c”, “d” y “e”. La anomalía que presenta la muestra “d” es debida a un error experimental durante el templado.

Como se discutió en el Capítulo 5 (pags. 97-99), la evolución de la resistencia con la temperatura en materiales semiconductores se puede ajustar según la fórmula:

Ec. 8.38
$$R = R_0 \cdot e^{\frac{E_m}{k_B T} - \frac{\sigma^2}{2k_B^2} \left(\frac{1}{T}\right)^2}$$

Donde R es la resistencia eléctrica, R_0 la resistencia residual, E_m la energía media del nivel en la banda prohibida (ya sea aceptor o donador), σ la dispersión del nivel, k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Para ajustar las curvas experimentales con la expresión anterior tomamos logaritmos en ambos lados y hacemos una representación tipo Arrhenius (\ln vs. T^{-1}).

Ec. 8.39

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{E_m}{k_B T} - \frac{\sigma^2}{2k_B^2} \cdot \left(\frac{1}{T}\right)^2$$

El resultado del ajuste realizado en la muestra “e” (Figura 8.12) presenta, al igual que sucedía con el FeS₂:Co, la presencia de varios niveles en la banda de prohibida. En este caso las energías de los niveles observados son $E_1 = 0.21 \pm 0.09$ eV, $E_2 = 0.12 \pm 0.06$ eV y $E_3 = 0.03 \pm 0.02$ eV.

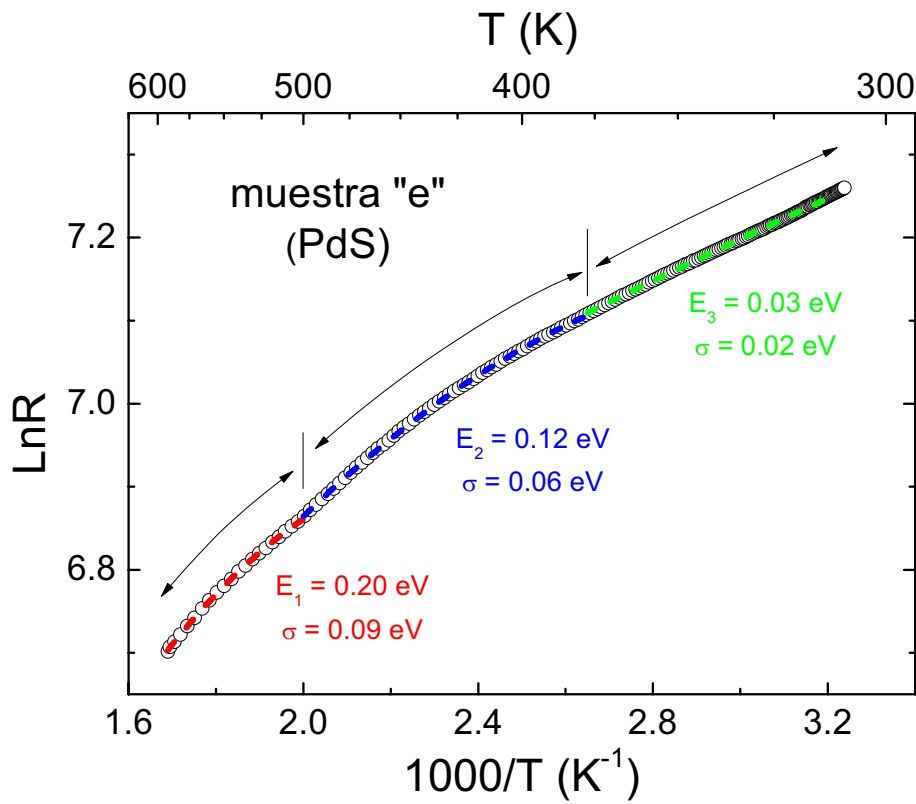


Figura 8.12.- Representación de Arrhenius de la evolución de la resistencia eléctrica de la muestra “e” con la temperatura. Los ajustes se han realizado considerando tres zonas diferentes correspondientes a tres niveles en la banda prohibida.

En la figura 8.13 se muestran los diferentes esquemas de niveles de energía posibles dentro de la banda prohibida, considerando los resultados obtenidos del ajuste de la resistencia y las dos transiciones observadas en las medidas de absorción. Aunque con los datos disponibles no podemos conocer la posición real de estos niveles dentro de la banda prohibida, si tenemos en cuenta el tipo de conductividad del PdS, cabría

esperar que al menos los niveles menos profundos estuvieran situados cerca de la banda de conducción. En este sentido, la posición del nivel con energía $E_3 = 0.03$ eV (verde en la Figura 8.13), igual que sucede en el caso del $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$, puede condicionar el tipo de conductividad del material, lo que haría las posibilidades a, c y g las más probables.

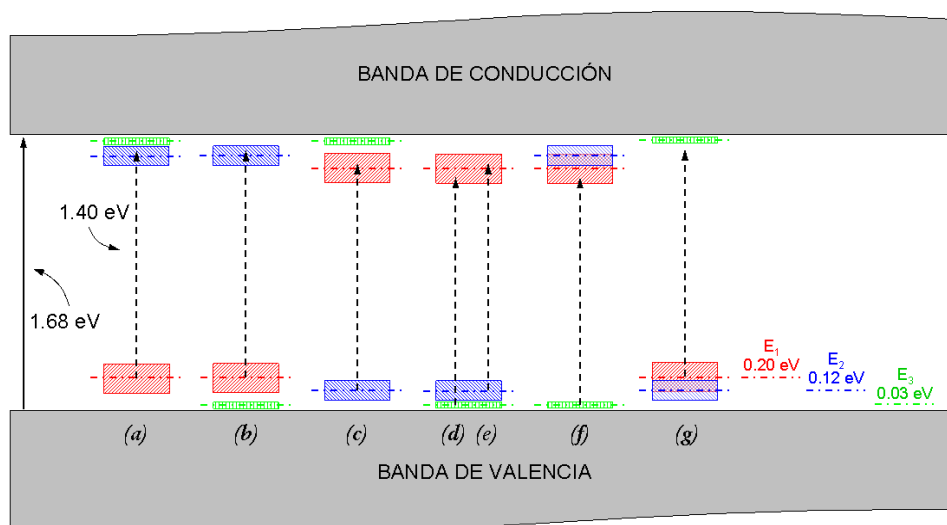


Figura 8.13.- Esquemas de niveles de energía posibles teniendo en cuenta las transiciones observadas en las medidas de absorción óptica y los niveles obtenidos del ajuste de la resistencia de la muestra “e”. La banda roja corresponde con el nivel situado en E_1 , la azul con el situado en E_2 y el verde con el situado en E_3 obtenidos del ajuste de la resistencia de la muestra “e” durante el enfriamiento.

No obstante, hay que resaltar que con los datos disponibles no es posible conocer la posición de los distintos niveles en la banda prohibida, siendo necesario recurrir a otras técnicas para ello (p. ej.: fotoluminiscencia, aniquilación de positrones...)

De acuerdo con las conclusiones del estudio termodinámico, una vez alcanzada la formación del PdS, al final de la cuarta etapa, el proceso de sulfuración de las películas de Pd puede considerarse concluido, más aún cuando las medidas de composición reflejan una estequiometría $\text{S/Pd} = 1.00$. Sin embargo, dada la falta de datos publicados acerca de las propiedades de transporte del PdS, se ha extendido el proceso hasta completar 32 horas de sulfuración, y estudiar así la evolución de las propiedades de transporte con el tiempo de sulfuración. Además se ha elevado la presión de azufre tal como muestran las figuras 7.1 y 7.2. Como resultado de un mayor tiempo de sulfuración a alta temperatura, el tamaño de cristalito aumenta y los parámetros de red

se ajustan a los valores tabulados. Los resultados de las medidas de composición, tanto de EDX como de RBS/ERDA, muestran un aumento de la relación atómica S/Pd hasta un valor, muy similar, de ~ 1.13 . Los ajustes de RBS/ERDA, además muestran un perfil de composición variable a través de la película, aumentando desde 1.03 en la superficie hasta 1.31 cerca del sustrato (Figura 7.8), es decir, presenta un gradiente de concentración de S opuesto al de las muestras “c” y “d”. Este aumento de azufre en las capas más profundas de la película apunta a la difusión de azufre a través de la película de PdS. De hecho, un comportamiento similar se ha observado en la formación de pirita por sulfuración directa de películas delgadas de Fe [20]. En el proceso de formación de la pirita se detecta una primera formación de monosulfuro (FeS), a partir del cual se da la formación final de FeS₂. Si bien, tal como está documentado, el proceso de formación de FeS se produce por migración de vacantes catiónicas (como se ha propuesto para la formación del sulfuro inicial de Pd a partir de Pd metálico), mientras que la subsiguiente formación de FeS₂ lo hace por difusión de átomos de azufre intersticial. Por tanto, cabe suponer que el aumento del contenido en azufre observado en la muestra “e” es producto de la difusión de átomos de azufre por posiciones intersticiales. No obstante, a diferencia de lo que ocurre en el sistema Fe-S, la sulfuración de Pd descrita en este trabajo concluye con la formación de PdS, de forma que, aunque se produzca la difusión de S en su red, en las condiciones de T y P descritas en este trabajo, la transformación de fase del PdS en PdS₂ no se produce.

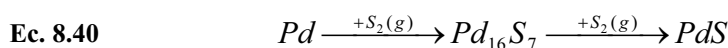
La medida del coeficiente Seebeck ex-situ de la muestra “e” dio como resultado un valor de $\sim -250 \mu\text{V/K}$ (Tabla 7.3). A pesar de la variación de composición observada a través de la muestra “e”, y de la diferencia de estequiometría que se observa en comparación con las muestras “c” y “d”, un mayor tiempo y presión de sulfuración no producen variaciones significativas de las propiedades de transporte del PdS, siendo tanto la resistividad como el coeficiente Seebeck muy similares a los obtenidos al finalizar la cuarta etapa (muestra “d”). También la medida del coeficiente óptico de absorción muestra un comportamiento similar al observado en las muestras “c” y “d” (Figura 7.10), así como el ajuste de los datos experimentales, dando valores del ajuste de $E_G = (1.40 \pm 0.02) \text{ eV}$ y $(1.68 \pm 0.02) \text{ eV}$.

3. Conclusiones

(1) Se han obtenido películas delgadas de PdS por sulfuración de láminas delgadas de Pd a $P_{S_2} \sim 10^{-4}$ - 10^{-5} mbar y a una T de ~ 600 K, demostrándose que el tiempo y la presión de sulfuración no mejoran las propiedades de transporte de la película de PdS preparada. Sólo producen un aumento del tamaño de cristalito y de la relación estequiométrica media.

(2) El estudio termodinámico llevado a cabo predice la formación de dos fases intermedias en el proceso de sulfuración de láminas de Pd: Pd₄S y Pd₁₆S₇. Los resultados experimentales sólo indican la presencia de Pd₁₆S₇ en coexistencia con Pd metálico. Esta discrepancia entre teoría y experimentos indica la existencia de restricciones cinéticas en el proceso de formación del sulfuro Pd₄S a favor del Pd₁₆S₇.

(3) Se ha establecido el mecanismo de formación del PdS a partir de láminas delgadas de Pd de la siguiente forma:



(4) Las películas depositadas por evaporación térmica presentan un parámetro de red ligeramente expandido y un valor de su densidad 57% menor que la densidad de Pd en volumen, lo que indica una alta densidad de defectos (vacantes). El alto valor de la resistividad es atribuido a la influencia de las fronteras de grano más que al efecto del espesor. El efecto de las fronteras de grano está asociado, por un lado, al pequeño tamaño de cristal en las películas (no han sido recocidas), y a la presencia de impurezas en las mismas (H y O principalmente) detectadas por RBS/ERDA.

(5) Se han obtenido por primera vez, películas delgadas de Pd₁₆S₇ y se han caracterizado sus propiedades estructurales, ópticas y de transporte. Se ha determinado que el Pd₁₆S₇ tiene carácter metálico, baja resistividad ($<10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) y un coeficiente Seebeck del orden de $12 \mu\text{V/K}$.

(6) Se ha demostrado que el PdS presenta unas buenas propiedades termoeléctricas: baja resistividad ($\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) y un alto coeficiente Seebeck ($\sim 250 \mu\text{V/K}$), lo que conduce a un factor de potencia termoeléctrico ($\sim 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$) similar al mostrado por materiales de referencia como el Bi₂Te₃ en lámina delgada ($\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ W/K}^2 \cdot \text{m}$).

(7) Se ha caracterizado la banda prohibida del PdS por primera vez. Se ha concluido que el PdS posee dos transiciones directas, una a 1.45 y otra a 1.7 eV, siendo la de menor energía una propiedad intrínseca del material.

Referencias

- 1.- F. Wiebke, J. Laar. *Z. Anorg. Chem.* **224** (1935) 49-61.
- 2.- W. Biltz, J. Laar. *Z. Anorg. Chem.* **228** (1936) 228.
- 3.- F. Gronvold, E. Rost. *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 1620-1634.
- 4.- K. Niwa, T. Yokokawa, T. Isoya. *Bull. Chem. Soc. Japan.* **35**, (1962) 1543-1545.
(Thermodynamic data on palladium sulphides. Referenciado en el artículo de Taylor)
- 5.- E. Rost, E. Vestersjo. *Acta Chem. Scand.* **22** (1968) 819-826.
- 6.- K.C. Mills, "Thermodynamic data for inorganic Sulfides, Selenides and Tellurides". Ed. Butterworth, London, 1974.
- 7.- P. Matkovic, M. El-Boragy, K. Schubert. *Journal of the Less Common Metals.* **50** (1976) 165-176.
- 8.- J.R. Taylor. *Metall. Trans. B.* **16B** (1985) 143-148. (Diagramas de fases)
- 9.- A. Zubkov, T. Fujino, N. Sato, K. Yamada. *The Journal of Chemical Thermodynamics.* **30** (1998) 571-581.
- 10.- V.K. Karzhavin. *Geochemistry Internacional.* **45, 9** (2007) 931-937.
- 11.- T.B. Massalski, "Binary Alloys Phase Diagrams", Vol. 3, 2ª edición. Ed. ASM International, USA, 1990.
- 12.- H. Okamoto. *Journal of Phase Equilibria.* **13, 1** (1992) 106-107.
- 13.- S.R. Shatynski. *Oxidation of Metals.* **11, 6** (1977) 307-319.
- 14.- N. Barbouth, Y. Berthier, M. Assefi. *Journal of the Less Common Metals.* **142** (1988) 269-280.
- 15.- D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 76ª edición. Ed. CRC Press, 1995.

- 16.- D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey, R.H. Schumm, K.L. Churney. "Selected Values of Thermodynamic Properties", NBS Technical Notes 270-3 (1968), 270-4 (1969), 270-5(1971), U.S. Government Printing Office, Washington D.C.
- 17.- G. Price, "Thermodynamics of Chemical Processes". Ed. Oxford University Press Inc., New York, 1998.
- 18.- B. Pieraggi, B. MacDougall, R. A. Rapp. *Corrosion Science*. **47**, (2005) 247-256.
- 19.- C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Ciccoira, Y. L'Aminot, V. Ruzinov. *Vaccum*. **73** (2004) 139-144.
- 20.- A. Pascual. "La Formación de Películas Delgadas de Sulfuros Metálicos Investigada Mediante Medidas In Situ de sus Propiedades de Transporte". Universidad Autónoma de Madrid, Junio, 2005.
- 21.- Power Diffraction File Alphabetical Index, International Center for Diffraction Data (ICDD), Swarthmore, PA, 1988. (JCPDS-ICDD 46-1043 (Pd), JCPDS-ICDD30-0884 (Pd₁₆S₇), JCPDS-ICDD 78-0206 (PdS))
- 22.- H. Bach, D. Krause. "Thin Films on Glass", Ed.Springer, Berlin Heidelberg, 1997.
- 23.- R. Lasser, K.-H. Klatt. *Physical Review B*. **28**, **2** (1983) 748-758.
- 24.- G. Wedler, R. Chander. *Thin Solid Films*. **65** (1980) 53-60.
- 25.- G. Wedler, G. Alshorachi. *Thin Solid Films*. **74** (1980) 1-16.
- 26.- S.M. Shipavrasad, L.A. Udachan, M. A. Angadi. *Physics Letters*. **78A**, **2** (1980) 187-188.
- 27.- C. Reale. *Journal of the Less-Common Metals*. **12** (1969) 167-171.
- 28.- K. Fuchs. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. **34** (1938) 100-108.
- 29.- E.H. Sondheimer. *Advances in Physics*. **1** (1952) 1-42.
- 30.- A.F. Mayadas, M. Shatzkes. *Physical Review B*. **1** (1970) 1382-1389.
- 31.- C. Durkan, M.E. Welland. *Physical Review B*. **61**, **20** (2000) 14215-14218.

- 32.- J.M. Camacho, A.I. Oliva. *Thin Solid Films*. **515** (2006) 1881-1885.
- 33.- S.M. Shipavrasad, M.A. Angadi. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **13** (1980) L171-L172.
- 34.- N. Artunc, Z.Z. Ozturk. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **5** (1993) 559-566.
- 35.- W. Steinhog, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Engelhardt. *Physical Review B*. **66** (2002) 075414.1 - 075414.4.
- 36.- J.R. Ares. “Mecanismo de formación y tipo de conductividad en películas delgadas de pirita”. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Febrero, 2002.
- 37.- J. H. Weaver. *Physical Review B*. **11,4** (1975) 1416-1424.
- 38.- K.L. Chopra. “Thin Film Phenomena”, Ed. McGraw-Hill, 1969.
- 39.- P. Díaz-Chao, I.J. Ferrer, J.R. Ares, C. Sánchez. *The Journal of the Physical Chemistry C*. **113, 13** (2009) 5329-5335.
- 40.- H. Fischmeister. *Acta Chemica Escandinavica*. **13, 4** (1959) 852-853.
- 41.- I.J. Ferrer, P. Díaz-Chao, A. Pascual, C. Sánchez. *Thin Solid Films*. **515** (2007) 5783-5786.
- 42.- M.A. Malik, P. O'Brien, R. Revaprasadu. *Journal of Materials Chemistry*. **12** (2002) 92-97.
- 43.- I.J. Ferrer, D.M. Nevskaja, C. de las Heras, C. Sánchez. *Solid State Communications*. **74** (1990) 913-916.
- 44.- M. Li, J.C. Li. *Materials letters*. **60** (2006) 2526-2529.
- 45.- X. Y. Lang, W. T. Zheng, Q. Jiang. *IEEE Transactions on Nanotechnology*. **7, 1** (2008) 5-9.
- 46.- J.C.W. Folmer, J.A. Turner, B.A. Parkinson. *Journal of Solid State Chemistry*. **68** (1987) 28-37.
- 47.- E.N. Savinov, Y.A. Gruzdkov, V.N. Parmon. *International Journal of Hydrogen Energy*. **14, 1** (1989) 1-9.

- 48.- Birkholz, S. Fiechter, A. Hartman, H. Tributsch. *Physical Review B*. **41, 14** (1991) 11296-11936.
- 49.- H. Imai, Y. Shimakawa, Y. Kubo. *Physical Review B*. **64, 24** (2001) 241104.1-241104.4 (R).
- 50.- K. Kato, Y. Okamoto, J. Morimoto, T. Miyakawa. *Journal of Materials Science Letters*. **16** (1997) 914-916.
- 51.- D.H. Kim, E. Byon, G.H. Lee, S. Cho. *Thin Solid Films*. **510** (2006) 148-153.
- 52.- A. Pascual, P. Díaz-Chao, J.R. Ares, I.J. Ferrer, C. Sánchez. *VIII Congreso Nacional de Materiales*, Libro de Abstracts, Valencia, 2004.
- 53.- I.J. Ferrer, C. Sánchez. Resultados no publicados.

Capítulo 9

Conclusiones

1. Conclusiones generales

(1) Se ha puesto de manifiesto que la formación de sulfuro de Pd (PdS) y el mecanismo de dopaje de pirita con Co a partir de bicapas Fe-Co, se pueden investigar a través de la medida de sus propiedades de transporte durante sus respectivos procesos de sulfuración.

(2) Se ha demostrado que la combinación de esta técnica experimental con la medida de perfiles de composición en profundidad de las películas con técnicas de haces de iones, resulta muy adecuada para la investigación de mecanismos de formación de sulfuros, y, en particular, para la investigación de mecanismos de difusión y dopaje durante la formación de los mismos.

2. Pirita dopada con Co

A continuación se exponen las conclusiones obtenidas en la investigación del mecanismo de dopaje de la pirita con Co:

(1) La sulfuración de bicapas Fe-Co en las condiciones experimentales descritas en este trabajo dan lugar a la formación de pirita dopada con Co ($\text{Co}_{0.16}\text{Fe}_{0.84}\text{S}_2$).

(2) Se ha demostrado que en las condiciones de P y T utilizadas en este trabajo la formación de FeS_2 dopado con Co es directa. No se produce a través de la formación de fases intermedias.

- (3) Se ha comprobado que el proceso de sulfuración de la bicapa Fe-Co se produce por migración catiónica por vacantes desde el volumen hacia la superficie de la película, tanto del Fe como del Co, simultáneamente.
- (4) Durante el recocido inicial de las bicapas se forma una capa de óxido metálico, tanto en la superficie como en la intercara Fe-Co, sin embargo, la presencia de óxidos no altera el proceso de sulfuración.
- (5) El contenido de Co en la capa de pirita en el transcurso del proceso aumenta con el tiempo de sulfuración. Las películas de pirita dopada resultantes muestran una distribución de Co homogénea.
- (6) Se ha comprobado que la difusión de Co a través de FeS_2 es más rápida que la de Fe. El Co no disminuye la densidad de vacantes de catiónicas en el FeS_2 .
- (7) Las propiedades de transporte de las películas de pirita dopada con Co obtenidas, presentan un carácter semiconductor y conductividad tipo-n. La resistividad disminuye respecto de las películas no dopadas y el coeficiente Seebeck se hace negativo.
- (8) Del análisis de las propiedades de transporte se estima que sólo una fracción de los portadores, probablemente inferior al 10%, contribuye activamente a la conducción. La densidad de portadores de ambos signos se ha estimado en torno a $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, aunque la densidad de electrones es superior a la de huecos.
- (9) A partir de la medida de la resistencia con la temperatura se han identificado dos niveles de energía en la banda prohibida, uno cerca de la banda de conducción ($0.03 \pm 0.02 \text{ eV}$) y otro cerca de la banda de valencia (0.09 ± 0.05). El nivel situado cerca de la banda de conducción está asociado a la presencia de los iones Co^{2+} en la red de la pirita, y es el responsable del tipo de conductividad observado. El nivel situado cerca de la banda de valencia es debido a la existencia de vacantes catiónicas en el compuesto.
- (10) Para relaciones atómicas nominales $\text{Fe/Co} < 4$ se observa una distribución de Co inhomogénea a través de la película

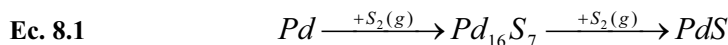
3. Sulfuro de Pd

A continuación se exponen las conclusiones obtenidas en la investigación del mecanismo de formación del sulfuro de Pd:

(1) Se han obtenido películas delgadas de PdS por sulfuración de láminas delgadas de Pd a $P_{S_2} \sim 10^{-4}$ - 10^{-5} mbar y a una T de ~ 600 K, demostrándose que el tiempo y la presión de sulfuración no mejoran las propiedades de transporte de la película de PdS preparada. Sólo producen un aumento del tamaño de cristalito y de la relación estequiométrica media.

(2) El estudio termodinámico llevado a cabo predice la formación de dos fases intermedias en el proceso de sulfuración de láminas de Pd: Pd₄S y Pd₁₆S₇. Los resultados experimentales sólo indican la presencia de Pd₁₆S₇ en coexistencia con Pd metálico. Esta discrepancia entre teoría y experimentos indica la existencia de restricciones cinéticas en el proceso de formación del sulfuro Pd₄S a favor del Pd₁₆S₇.

(3) Se ha establecido el mecanismo de formación del PdS a partir de láminas delgadas de Pd de la siguiente forma:



(4) Las películas depositadas por evaporación térmica presentan un parámetro de red ligeramente expandido y un valor de su densidad 57% menor que la densidad de Pd en volumen, lo que indica una alta densidad de defectos (vacantes). El alto valor de la resistividad es atribuido a la influencia de las fronteras de grano más que al efecto del espesor. El efecto de las fronteras de grano está asociado, por un lado, al pequeño tamaño de cristal en las películas (no han sido recocidas), y a la presencia de impurezas en las mismas (H y O principalmente) detectadas por RBS/ERDA.

(5) Se han obtenido por primera vez, películas delgadas de Pd₁₆S₇ y se han caracterizado sus propiedades estructurales, ópticas y de transporte. Se ha determinado que el Pd₁₆S₇ tiene carácter metálico, baja resistividad ($<10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) y un coeficiente Seebeck del orden de $12 \mu\text{V/K}$.

(6) Se ha demostrado que el PdS presenta unas buenas propiedades termoeléctricas: baja resistividad ($\sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) y un alto coeficiente Seebeck ($\sim 250 \mu\text{V/K}$), lo que conduce a un factor de potencia termoeléctrico ($\sim 10^{-4} \text{ W/K}^2 \text{ m}$)

similar al mostrado por materiales de referencia como el Bi_2Te_3 en lámina delgada ($\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ W/K}^2 \text{ m}$).

(7) Se ha caracterizado la banda prohibida del PdS por primera vez. Se ha concluido que el PdS posee dos transiciones directas, una a 1.45 y otra a 1.7 eV, siendo la de menor energía una propiedad intrínseca del material.

